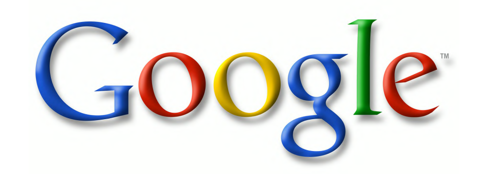


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

H. S. JEWETT, M. D.,
Dayton, Ohio.

Digitized by Google

QD
31
.F55
V.1

Digitized by Google

Digitized by Google

GRUNDRISS

DER

CHEMIE

VON

DR. RUDOLPH FITTIG,

O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN.

ERSTER THEIL.

UNORGANISCHE CHEMIE.



LEIPZIG,

VERLAG VON DUNCKER & HUMBLOT.

1871.

Digitized by Google

GRUNDRISS

DER

UNORGANISCHEN CHEMIE

H. S. JEWETT, M. D
DAYTON, O

VON

DR. RUDOLPH FITTIG,

O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN.



LEIPZIG,

VERLAG VON DUNCKER & HUMBLOT.

1871.

Digitized by Google

Digitized by Google

Vorwort.

Das vorliegende Buch ist im Wesentlichen dazu bestimmt, einem Bedürfniss abzuhelfen, welches sich mir bei meinen Vorlesungen über unorganische Chemie fühlbar machte.

Die Chemie darf nicht mehr, wie es früher vielfach geschah, wie eine beschreibende Naturwissenschaft vorgetragen und behandelt werden. In den chemischen Vorlesungen sollen, wie ich glaube, vor allen Dingen die Natur und das Wesen der chemischen Erscheinungen und die gesetzmässigen Beziehungen derselben zu einander hervorgehoben und durch Versuche erläutert, aber nicht die vielen Verbindungen aufgezählt und einzeln beschrieben werden. Bei einer solchen Behandlung der Chemie ist es jedoch unbedingt erforderlich, dass dem Studirenden das Material leicht und in möglichster Vollständigkeit zur Verfügung stehe. Von den vorhandenen kleineren Büchern, welche ganz und ausschliesslich auf den neueren chemischen Anschauungen basiren, sind die meisten und namentlich die so vielfach benutzten Uebersetzungen ausländischer Werke, nach meiner Ansicht, zu kurz gefasst, sie enthalten des Thatsächlichen zu wenig, um diesem Bedürfniss zu genügen und als Grundlage

144883

Digitized by Google

für eine Vorlesung auf einer deutschen Universität zu dienen.

Für mich kam aber noch eine andere Veranlassung zu der Herausgabe dieses Grundrisses hinzu, als mein hochverehrter Lehrer und väterlicher Freund, Herr Prof. Wöhler, mir mittheilte, dass er nicht gesonnen sei, von seinem Grundriss der unorganischen Chemie eine neue Auflage erscheinen zu lassen. Da nun die Herausgabe des organischen Theiles des Wöhler'schen Grundrisses seit längerer Zeit auf mich übergegangen ist, und dieses Buch jetzt zum dritten Male in meiner Bearbeitung erscheint, so hielt ich es für wünschenswerth, die in Folge von Wöhler's Entschluss enstehende Lücke durch ein auf dem so ausgezeichnet bewährten Princip des Wöhler'schen Grundrisses basirendes und ganz im Geiste der modernen chemischen Forschung gehaltenes Buch wieder auszufüllen. Deshalb schliesst sich dieser Grundriss hinsichtlich der Behandlung des Stoffes eng an den organischen Theil an und bildet mit diesem ein Ganzes. Wie bei der Bearbeitung der organischen Chemie ist auch hier das Princip massgebend gewesen, das Material bei möglichster Kürze und Vollständigkeit in eine übersichtliche Form zu bringen und aus diesem Grunde ist ein etwas anderer Weg als gewöhnlich befolgt worden. Es ist nicht jedes Element mit seinen Verbindungen als ein besonderer Abschnitt für sich beschrieben, sondern es sind die sich von selbst zu natürlichen Gruppen vereinigenden Elemente auch gemeinschaftlich abgehandelt. So treten die Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten im chemischen Verhalten und somit das Charakteristische der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen, wie ich

Digitized by Google

glaube, viel klarer hervor und das Studium der Chemie wird, besonders wenn sie in der Vorlesung auf diese Weise behandelt wird, anziehender gemacht und ausserordentlich erleichtert.

Bei den einzelnen Gruppen ist im Wesentlichen ein gleicher Gang befolgt und jedesmal von den Elementen zu ihren einfacheren Verbindungen und von diesen zu den complicirteren übergegangen. Geringe Verschiedenheiten bei der Behandlung der einzelnen Gruppen wurden durch die grössere oder geringere Aehnlichkeit der die Gruppe bildenden Elemente bedingt.

Das Buch soll, wie ich besonders hervorheben will, kein Lehrbuch der Chemie, sondern ein Leitfaden für den Unterricht sein, es soll gewissermassen die Bausteine liefern, mit welchen der Lehrer in der Vorlesung operirt, um seinen Zuhörern das schöne Gebäude der Wissenschaft aufzuführen.

Tübingen, Oct. 1871.

Rud. Fittig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Einleitung.

Die Chemie ist derjenige Theil der Naturwissenschaft, welcher sich mit der Zusammensetzung der Körper beschäftigt. Ihre Aufgabe ist es, die Art wie die Körper zusammengesetzt sind und alle diejenigen Naturerscheinungen, welche bei der Aenderung der Zusammensetzung beobachtet werden, genau zu erforschen, die gesetzmässigen Beziehungen und die Ursache dieser Erscheinungen festzustellen und daraus die allgemeinen Gesetze abzuleiten, welche die Bildung und die Zersetzung der Körper beherrschen.

Bei der Zerlegung und Spaltung der Körper in einfachere gelangt man sehr bald an eine Grenze der Zerlegbarkeit, an Körper, welche mit chemischen Mitteln nicht weiter zerlegt werden können. Diese heissen *Grundstoffe* oder *Elemente*. Es sind jetzt 62 solcher Elemente bekannt. Aus diesen besteht die ganze uns umgebende Körperwelt, das ganze Weltall, so weit es unseren Forschungen zugänglich ist. Die grosse Mannigfaltigkeit der Naturkörper ist nur durch die verschiedene qualitative und quantitative Combination dieser 62 Elemente hervorgerufen.

Durch die Vereinigung der Elemente mit einander entstehen die *zusammengesetzten Körper* oder *Verbindungen*.

Von den chemischen Verbindungen wohl zu unterscheiden sind die *Gemenge*. Bei der chemischen Verbindung vereinigen sich die Körper so mit einander, dass jeder von ihnen seine Individualität verliert und ein mit ganz anderen Eigenschaften begabter neuer Körper entsteht, der sich durch mechanische

Digitized by Google

Mittel nicht wieder in seine Bestandtheile trennen lässt, bei einem Gemenge jedoch behält jeder der einzelnen Körper seine Eigenschaften bei und wenn diese auch bisweilen verdeckt sind, so treten sie doch sofort wieder hervor, sobald man durch mechanische Mittel die Trennung der Bestandtheile bewerkstelligt.

Wenn sich Körper chemisch mit einander verbinden, so findet dieses immer nach bestimmten numerischen Verhältnissen statt. In jeder chemischen Verbindung sind deshalb die einzelnen Bestandtheile in einem ganz bestimmten Zahlenverhältniss enthalten und dieses Verhältniss kann nicht verändert werden, ohne dass der Körper aufhört zu bestehen.

Viele Elemente verbinden sich mit anderen nur in einem bestimmten Verhältniss. Wasserstoff und Chlor z. B. können sich nur in dem einen Verhältniss von einem Gewichtstheil Wasserstoff zu 35,5 Gewichtstheilen Chlor chemisch verbinden.

Häufig können sich aber zwei Elemente in mehreren bestimmten Verhältnissen mit einander verbinden. In diesem Falle stehen in der Regel die verschiedenen Gewichtsmengen des einen Elementes, welche mit einer bestimmten Menge des anderen verbunden sind, unter sich in einem sehr einfachen Zahlenverhältniss (sogenanntes Gesetz der multiplen Proportionen).

Der Wasserstoff z. B. kann mit dem Sauerstoff zwei verschiedene Verbindungen bilden, das Wasser und das Wasserstoffsuperoxyd. Bei der Bildung des Wassers vereinigt sich ein Gewichtstheil Wasserstoff mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, bei der Bildung des Wasserstoffsuperoxydes aber 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff. Die beiden Sauerstoffmengen, welche sich mit derselben Menge Wasserstoff verbinden, stehen demnach in dem einfachen Verhältniss von 1 : 2.

Vom Stickstoff sind fünf verschiedene Verbindungen mit Sauerstoff bekannt, in denen sich die Sauerstoffmengen, welche mit einem Gewichtstheil Stickstoff verbunden sind, wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5 verhalten.

Diese empirisch gefundene Gesetzmässigkeit ist eine nothwendige Folge der atomistischen Constitution der Materie. Wir sind zu der Annahme gezwungen, dass die Materie den Raum

Digitized by Google

nicht stetig erfülle, sondern aus kleinen von einander isolirten, mechanisch untheilbaren Theilchen bestehe. Die kleinsten Theilchen eines zusammengesetzten Körpers hat man *Molecüle* genannt. Sie lassen sich nicht durch mechanische, wohl aber durch chemische Mittel spalten. Die kleinsten Mengen der in dem Molecül einer Verbindung enthaltenen Elemente nennt man *Atome*. Alle chemischen Erscheinungen sind die Folge von Wechselwirkungen der Molecüle auf einander d. h. die Folge von Verbindungen der Atome oder Molecüle mit einander oder einer Spaltung der Molecüle.

Jedes Molecül und jedes Atom muss ein bestimmtes unabänderliches Gewicht besitzen. Wenn ein Element sich mit einem anderen in mehr als einem Verhältniss verbindet, so muss in den Molecülen der verschiedenen Verbindungen die Anzahl der Atome jedes Elementes in einem bestimmten aber von einander verchiedenen Verhältniss stehen, das Gesammtgewicht der einzelnen Elemente aber muss in allen Fällen ein Multiplum der Gewichte der einzelnen Atome sein. Daraus ergiebt sich von selbst die obige Gesetzmässigkeit. Der Sauerstoff z. B. liefert durch seine Vereinigung mit Quecksilber zwei Verbindungen, das Quecksilberoxyd und das Quecksilberoxydul. Das Molecül des ersteren besteht aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Quecksilber, das Molecül des letzteren aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Quecksilber. Die Gewichtsmengen von Quecksilber, welche in den beiden Verbindungen mit einer bestimmten Menge Sauerstoff verbunden sind, müssen demnach in dem Verhältniss von 1 : 2 stehen. Aus dieser Betrachtung folgt aber auch zugleich, dass dieses Zahlenverhältniss nur dann ein einfaches sein kann, wenn die beiden Elemente nur verhältnissmässig wenig Verbindungen mit einander eingehen oder wenn die Anzahl der Atome des einen Elementes in den verschiedenen Verbindungen dieselbe bleibt oder innerhalb enger Grenzen schwankt. Bei den vielen Verbindungen z. B., welche der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff eingeht, kann von einem solchen einfachen Zahlenverhältniss kaum die Rede sein.

Digitized by Google

Die absoluten Gewichte der Atome lassen sich nicht bestimmen, aber man kann die relativen Gewichte derselben mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit bestimmen, indem man dem Atom irgend eines Elementes ein bestimmtes Atomgewicht willkürlich ertheilt und bestimmt, wie viel mal grösser oder kleiner die mit dieser Gewichtsmenge in den verschiedenen Verbindungen enthaltenen kleinsten Mengen der anderen Elemente sind. Diese relativen Gewichte heissen die *Atomgewichte*. Da der Wasserstoff von allen Elementen das niedrigste Atomgewicht besitzt, so hat man sein Atomgewicht als Einheit gewählt und darauf die Atomgewichte aller anderen Elemente bezogen.

Die relativen Gewichte der kleinsten Mengen von chemischen Verbindungen, der Molecüle, heissen *Moleculargewichte*. Das Moleculargewicht einer Verbindung ist die Summe der Gewichte der sie bildenden Atome.

Die Atomgewichte der 62 bekannten Elemente sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Aluminium	Al	27,4		Didym	Di	96	
Antimon	Sb	122		Eisen	Fe	56	
Arsen	As	75		Erbium	Er	112,6	
Baryum	Ba	137		Fluor	Fl	19	
Beryllium	Be	14		Gold	Au	197	
Blei	Pb	207		Indium	In	71,8	
Bor	B	11		Iridium	Ir	198	
Brom	Br	80	(79,952)[1]	Jod	J	127	(126,85)[1]
Cadmium	Cd	112		Kalium	K	39,1	(39,137)[1]
Cäsium	Cs	133		Kobalt	Co	59	
Calcium	Ca	40		Kohlenstoff	C	12	
Cerium	Ce	92		Kupfer	Cu	63,4	
Chlor	Cl	35,5	(35,457)[1]	Lanthan	La	92,8	
Chrom	Cr	52		Lithium	Li	7	(7,022)[1]

1) Die in der Tabelle aufgenommenen Atomgewichte sind die gewöhnlich gebräuchlichen, die in Parenthesen daneben gesetzten sind die von Stás für 8 Elemente mit grosser Schärfe genauer als die übrigen bestimmten, auf das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 bezogen.

Digitized by Google

Magnesium	Mg	24	Silber	Ag	108 (107,93)[1]
Mangan	Mn	55	Silicium	Si	28
Molybdän	Mo	92	Stickstoff	N	14 (14,044)[1]
Natrium	Na	23 (23,043)[1]	Strontium	Sr	87,5
Nickel	Ni	59	Tantal	Ta	182
Niob	Nb	95	Tellur	Te	128
Osmium	Os	199,2	Thallium	Tl	204
Palladium	Pd	106,6	Thorium	Th	231
Phosphor	P	31	Titan	Ti	50
Platin	Pt	197,4	Uran	Ur	120
Quecksilber	Hg	200	Vanadin	Vd	51,3
Rhodium	Rh	104,4	Wismuth	Bi	210
Rubidium	Rb	85,4	Wolfram	W	184
Ruthenium	Ru	104,4	Yttrium	Y	61,7
Sauerstoff	O	16	Zink	Zn	65,2
Schwefel	S	32	Zinn	Sn	118
Selen	Se	79,4	Zirconium	Zr	89,6

Die Bestimmung der Atomgewichte ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Sie lassen sich nicht aus der Zusammensetzung einzelner Verbindungen, sondern nur aus der Gesammtbetrachtung einer grossen Anzahl von ihrer Zusammensetzung nach genau bekannten Verbindungen mit Wahrscheinlichkeit ableiten. Das Wasser z. B. besteht aus

11,11 Proc. Wasserstoff
und 88,89 » Sauerstoff.

Es enthält demnach auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff. Unter Annahme des einfachsten Verhältnisses, dass im Wasser gleiche Atome Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, würde das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 sein, wenn im Wasser aber zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden sind, wird sich das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 ergeben, während wenn im Wasser ein Atom Wasserstoff mit zwei Atomen Sauerstoff verbunden wäre, das Atomgewicht des Sauerstoffs nur = 4 sein würde.

1) Siehe die Anmerkung der vorigen Seite.

Digitized by Google

Mit Sicherheit lässt sich das Atomgewicht eines Elementes nur bestimmen, wenn ausser der procentischen Zusammensetzung auch das Moleculargewicht aller oder wenigstens einer grossen Anzahl seiner Verbindungen bekannt ist. Weiss man z. B., dass das Moleculargewicht des Wassers = 18 ist, so ergiebt sich aus der obigen procentischen Zusammensetzung, dass das Wasser jedenfalls 2 Atome Wasserstoff und eine Sauerstoffmenge enthält, deren Gewicht 16mal so viel beträgt, als das Atomgewicht des Wasserstoffs. Diese 16 Gewichtstheile Sauerstoff können ein, zwei oder mehr Atome Sauerstoff repräsentiren. Ist nun das Moleculargewicht der übrigen Verbindungen des Sauerstoffs bekannt und ergiebt sich daraus, dass in dem Molecül keiner Verbindung weniger als 16 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind, so muss die Zahl 16 das Atomgewicht des Sauerstoffs sein.

Das Moleculargewicht der Verbindungen lässt sich auf chemischem Wege nur für einige Verbindungen mit Wahrscheinlichkeit, aber für keine mit Sicherheit bestimmen. Für alle Körper aber, die gasförmig sind oder ohne Zersetzung in den gasförmigen Aggregatzustand verwandelt werden können, lässt sich das Moleculargewicht aus dem spec. Gewicht des Gases (Dampfdichte) ableiten. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Räume, welche die Molecüle in Gasform erfüllen, die *Molecularvolumen*, bei allen Verbindungen gleich gross sind. Das Molecularvolumen einer Verbindung erhält man, wenn man das Moleculargewicht durch das specifische Gewicht dividirt. Es sei m das Moleculargewicht einer Verbindung und d das specifische Gewicht derselben in Gasform, auf Luft als Einheit bezogen, so ist für alle chemischen Verbindungen, welche ohne Zersetzung in Gasform verwandelt werden können

$$\frac{m}{d} = 28,9$$

daraus ergiebt sich

$$m = d . 28,9$$

d. h. man findet das Moleculargewicht einer jeden chemischen

Digitized by Google

Verbindung, wenn man das spec. Gewicht ihres Gases mit der constanten Zahl 28,9 multiplicirt.

Noch einfacher wird diese Gesetzmässigkeit, wenn man die specifischen Gewichte nicht auf die Luft, sondern auf den Wasserstoff als Einheit bezieht. Da die Luft 14,45mal schwerer als der Wasserstoff ist, so ist dann:

$$\frac{m}{d} \doteq 2$$

d. h. das spec. Gewicht aller Verbindungen in Gasform auf Wasserstoff = 1 bezogen, ist die Hälfte ihres Moleculargewichtes.

Ein anderes, aber weniger sicheres physikalisches Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte ist die specifische Wärme. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei den meisten festen Elementen die specifische Wärme umgekehrt proportional den Atomgewichten, dass also das Product aus specifischer Wärme und Atomgewicht, die *Atomwärme*, der verschiedenen starren Elemente gleich oder nahezu gleich gross ist. Es sei a das Atomgewicht und w die spec. Wärme, so ist

$$a \,.\, w = 6{,}25$$ [1])

$$\text{und also } a = \frac{6{,}25}{w}$$

Auf diese Weise kann das Atomgewicht aber nur annäherungsweise bestimmt werden und diese Bestimmung bietet keine grosse Sicherheit, weil die Regelmässigkeit nicht bei allen festen Elementen ohne Ausnahme stattfindet. Die Atomwärme der drei Elemente: Kohlenstoff, Bor und Silicium ist unzweifelhaft eine beträchtlich niedrigere als 6,25.

Viele Thatsachen sprechen dafür, dass auch die meisten Elemente in freiem Zustande nicht als Atome existiren können, sondern dass sich beim Freiwerden derselben mehrere Atome zu einem Molecül vereinigen. Mit Hülfe des obigen Gesetzes, welches als ein Fundamentalgesetz angesehen werden muss, lassen

1) Der Versuch hat bei den meisten Elementen die Atomwärme zwischen 6,0 und 6,5 ergeben.

Digitized by Google

sich die Moleculargewichte der Elemente bestimmen, und ein Vergleich derselben mit den Atomgewichten zeigt, wie viele Atome zu einem Molecül vereinigt sind.

Das spec. Gewicht des Chlors ist $= 2,453$ das Moleculargewicht desselben also

$$m = 2,453 \cdot 28,9 = 71.$$

Da nun das Atomgewicht des Chlors $= 35,5$ ist, so muss das Molecül desselben aus zwei Atomen bestehen. Dasselbe ist bei den Molecülen der meisten Elemente der Fall. Bei einigen Elementen besteht das Molecül aus vier Atomen.

Das spec. Gewicht des Phosphordampfes ist $= 4,35$ gefunden. Das Moleculargewicht desselben ist demnach

$$m = 4,35 \cdot 28,9 = 125$$

und da das Atomgewicht $= 31$ ist, muss das Molecül aus 4 Atomen bestehen.

Bei anderen Elementen, wie z. B. beim Quecksilber, Zink und Cadmium ist Atom und Molecül identisch.

Einige Elemente können mehrere verschiedene, aus einer ungleichen Anzahl von Atomen bestehende Molecüle bilden.

Das Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs (spec. Gewicht $= 1,1056$, Moleculargewicht $= 32$, Atomgewicht $= 16$) besteht aus zwei Atomen, das Molecül des mit dem Namen Ozon bezeichneten Sauerstoffs (spec. Gewicht $= 1,658$, Moleculargewicht $= 48$) dagegen aus drei Atomen.

Noch von mehreren anderen Elementen sind verschiedene, sogenannte *allotrope Modificationen* mit ganz verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften bekannt. Die Ursache dieser Verschiedenheiten liegt höchst wahrscheinlich nur darin, dass zur Bildung der Molecüle eine ungleiche Anzahl von Atomen zusammengetreten sind.

Um die Zusammensetzung der Körper kurz und übersichtlich auszudrücken, bedient man sich der *chemischen Formeln*. Man bezeichnet das Atom jedes Elementes mit den Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens (s. die Tabelle S. 4

Digitized by Google

und 5), reiht diese Zeichen an einander und drückt durch daneben gesetzte Ziffern die Zahl der in dem Molecül enthaltenen Atome aus. Eine solche chemische Formel ist demnach zugleich ein Ausdruck für die qualitative und die quantitative Zusammensetzung der Körper. Die Formel des Zinnobers HgS z. B. zeigt nicht allein, dass derselbe aus Quecksilber und Schwefel besteht, sondern auch, dass das Zinnober-Molecül von jedem der beiden Elemente ein Atom enthält, dass also 200 Gewichtstheile Quecksilber mit 32 Gewichtstheilen Schwefel zu 232 Gewichtstheilen Zinnober vereinigt sind. — Die Formel des Wassers H^2O drückt aus, dass darin 1 Atom (16 Gewichtstheile) Sauerstoff mit zwei Atomen (2 Gewichtstheilen) Wasserstoff zu einem Molecül (18 Gewichtstheilen) Wasser verbunden ist.

Formeln, welche nur die allgemeine Zusammensetzung einer Verbindung ohne Rücksicht auf die Gruppirung der darin enthaltenen Atome ausdrücken, heissen *empirische Formeln* zum Unterschied von den sogenannten *Constitutionsformeln*, welche zugleich ein Bild davon geben, in welcher Weise die einzelnen Atome im Molecül an einander gelagert sind. Die empirische Formel des Salpeters NO^3K ist ein einfacher Ausdruck dafür, dass im Salpeter-Molecül ein Stickstoffatom, drei Sauerstoffatome und ein Kaliumatom enthalten sind, die Formel $NO^2.OK$ zeigt uns ausserdem noch, dass das Stickstoffatom mit den Sauerstoffatomen direct, aber mit dem Kaliumatom nur durch Vermittlung des einen Sauerstoffatoms verbunden ist.

Wenn ein Körper durch die Einwirkung von anderen Körpern, von Wärme, Electricität etc. zersetzt wird, so nennt man dieses eine *chemische Reaction*. Bei derselben ändern die Atome ihre gegenseitige Lage, gruppiren sich in anderer Weise als vorher und bilden neue Molecüle. Mit Hülfe der chemischen Formeln lassen sich solche Reactionen übersichtlich durch Gleichungen ausdrücken.

Bringt man wässrige Lösungen von Kochsalz (NaCl) und salpetersaurem Silber (NO^3Ag) zusammen, so scheidet sich ein unlöslicher Niederschlag von Chlorsilber ab und die wässrige

Digitized by Google

Lösung enthält nachher salpetersaures Natrium. Diese Reaction kann durch die Gleichung

$$\underset{\text{Kochsalz}}{NaCl} + \underset{\text{salpeters. Silber}}{NO^3Ag} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{salpeters. Natrium}}{NO^3Na}$$

ausgedrückt werden. Man sieht daraus, dass der chemische Prozess einfach darin besteht, dass das Natrium- und das Silberatom ihre Plätze in den beiden Molecülen mit einander vertauschen. Aber die obige Gleichung ist auch zugleich ein Ausdruck für die quantitativen Verhältnisse, nach welchen die Reaction stattfindet. Sie zeigt, dass ein Molecül Kochsalz (58,5 Gewichtstheile, bestehend aus 23 Gewichtstheilen Natrium und 35,5 Gewichtstheilen Chlor) mit einem Molecül salpetersaurem Silber (170 Gewichtstheilen, bestehend aus 108 Gewichtstheilen Silber, 14 Gewichtstheilen Stickstoff und 48 Gewichtstheilen Sauerstoff) in der Weise in Wechselwirkung tritt, dass ein Atom Natrium (23 Gewichtstheile) und ein Atom Silber (108 Gewichtstheile) sich gegenseitig austauschen und so ein Molecül Chlorsilber (143,5 Gewichtstheile, bestehend aus 108 Gewichtstheilen Silber und 35,5 Gewichtstheilen Chlor) und ein Molecül salpetersaures Natrium (85 Gewichtstheile, bestehend aus 23 Gewichtstheilen Natrium, 14 Gewichtstheilen Stickstoff und 48 Gewichtstheilen Sauerstoff) entstehen.

Wird Kalkspath (kohlensaures Calcium CO^3Ca) mit Salzsäure zusammengebracht, so bilden sich Chlorcalcium, Wasser und Kohlensäuregas. Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$\underset{\text{kohlens. Calc.}}{CO^3Ca} + \underset{\text{Salzsäure}}{2(ClH)} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl^2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

d. h. auf ein Molecül kohlensaures Calcium (100 Gewichtstheile, bestehend aus 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff, 48 Gewichtstheilen Sauerstoff und 40 Gewichtstheilen Calcium) wirken zwei Molecüle Salzsäure (2 . 36,5 = 73 Gewichtstheile) so ein, dass die beiden Chloratome (2 . 35,5 = 71 Gewichtstheile) der Salzsäure sich mit einem Calciumatom (40 Gewichtstheile) zu einem Molecül Chlorcalcium (111 Gewichtstheile) vereinigen, während die beiden Wasserstoffatome (2 Gewichtstheile) der

Digitized by Google

Salzsäure mit einem der drei mit dem Kohlenstoff verbundenen Sauerstoffatome (16 Gewichtstheile) zu einem Molecül Wasser (18 Gewichtstheile) zusammen treten und die beiden anderen Sauerstoffatome (32 Gewichtstheile) mit dem Kohlenstoffatom (12 Gewichtstheile) zu einem Molecül Kohlensäuregas (44 Gewichtstheile) verbunden bleiben.

Die Atome jedes Elementes zeigen bei ihrer Verbindung mit anderen Atomen eine bestimmte atombindende Kraft, welche man mit dem Namen der *Werthigkeit* oder *Valenz* der Atome bezeichnet. Als Mass für die Bestimmung der Werthigkeit dient der Wasserstoff. Im Molecül des Wasserstoffs H.H ist die atombindende Kraft der beiden Wasserstoffatome durch ihre Verbindung mit einander aufgehoben. Das eine Wasserstoffatom in diesem Molecül lässt sich aber durch ein Chloratom ersetzen und man erhält so das Molecül Chlorwasserstoff Cl.H. Die atombindende Kraft des Chloratoms ist demnach gleich der des Wasserstoffs. Das Chlor ist wie der Wasserstoff ein *einwerthiges* Element.

Anders verhält sich der Sauerstoff. Es kann nicht ein Wasserstoffatom im Wasserstoffmolecül durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden. Eine Verbindung OH ist nicht darstellbar. Die geringste Menge von Wasserstoff, mit welcher sich ein Sauerstoffatom verbinden kann, sind zwei Wasserstoffatome (im Wasser H^2O) und immer, wenn Sauerstoff in chemischen Verbindungen an die Stelle von Wasserstoff tritt, werden zwei Wasserstoffatome (2 Gewichtstheile Wasserstoff) durch ein Sauerstoffatom (16 Gewichtstheile Sauerstoff) ersetzt. Die atombindende Kraft des Sauerstoffs ist also doppelt so gross, wie die des Wasserstoffs, der Sauerstoff ist ein *zweiwerthiges* Element.

Die Verbindungen: Ammoniak NH^3, Siliciumwasserstoff SiH^4 zeigen in gleicher Weise, dass das Stickstoffatom *drei-*, das Siliciumatom *vierwerthig* ist.

Digitized by Google

In der folgenden Tabelle sind die Atome nach ihrer Werthigkeit geordnet:

Einwerthige Elemente.	
Wasserstoff	H
Chlor	Cl
Brom	Br
Jod	J
Fluor	Fl
Kalium	K
Natrium	Na
Cäsium	Cs
Rubidium	Rb
Lithium	Li
Silber	Ag

Zweiwerthige Elemente.	
Sauerstoff	O
Schwefel	S
Selen	Se
Tellur	Te
Baryum	Ba
Strontium	Sr
Calcium	Ca
Magnesium	Mg
Beryllium	Be
Zink	Zn
Cadmium	Cd
Indium	In
Kupfer	Cu
Quecksilber	Hg
Yttrium	Y
Erbium	Er
Cerium	Ce
Lanthan	La
Didym	Di

Dreiwerthige Elemente.	
Bor	B
Wismuth	Bi
Gold	Au

Zwei- oder dreiwerthige Elemente[1].	
Nickel	Ni
Kobalt	Co
Eisen	Fe
Mangan	Mn
Chrom	Cr
Aluminium	Al
Uran	Ur

Vierwerthige Elemente.	
Kohlenstoff	C
Silicium	Si
Titan	Ti
Zirkonium	Zr
Thorium	Th

Zwei- oder vierwerthige Elemente.	
Zinn	Sn
Blei	Pb
Platin	Pt
Iridium	Ir
Palladium	Pd
Osmium	Os
Rhodium	Rh
Ruthenium	Ru

Drei- oder fünfwerthige Elemente.	
Stickstoff	N
Phosphor	P
Arsen	As
Antimon	Sb
Vanadin	Vd
Niob	Nb
Tantal	Ta

Sechswerthige Elemente.	
Wolfram	Wo
Molybdän	Mo

1) Die hier als zwei- oder dreiwerthig aufgeführten Elemente sind mit Ausnahme des Urans vielleicht auch zwei- und vierwerthig (siehe darüber beim Eisen im speciellen Theil).

Digitized by Google

Die einwerthigen Elemente können sich unter einander nur in der Weise vereinigen, dass zwei Atome derselben zu einer Verbindung zusammentreten.

Ein zweiwerthiges Element kann zwei Arten von einfachen Verbindungen eingehen

1) indem es sich mit zwei gleichartigen oder ungleichartigen einwerthigen Atomen verbindet, z. B. Wasser H.O.H, Kaliumhydrosulfid K.S.H oder

2) indem es sich mit einem anderen zweiwerthigen Atom verbindet, z. B. Zinkoxyd ZnO.

Ein dreiwerthiges Element kann drei Classen von einfachen Verbindungen liefern

1) durch Verbindung mit drei einwerthigen Atomen, z. B. Ammoniak NH^3, Borchlorid BCl^3;

2) durch Verbindung mit einem zweiwerthigen und einem einwerthigen Atome, z. B. Wismuthoxychlorid BiOCl;

3) durch Verbindung mit einem anderen dreiwerthigen Atome, z. B. Borstickstoff BN.

Ein vierwerthiges Element kann fünf Classen einfacher Verbindungen liefern

1) mit vier einwerthigen Atomen, z. B. Sumpfgas CH^4, Chlorsilicium $SiCl^4$;

2) mit zwei zweiwerthigen Atomen, z. B. Kieselsäure-Anhydrid SiO^2;

3) mit einem zwei- und zwei einwerthigen Atomen, z. B. Chlorkohlenoxyd $COCl^2$;

4) mit einem drei- und einem einwerthigen Atom, z. B. Blausäure CNH;

5) mit einem andern vierwerthigen Atom u. s. w.

Aber es sind dieses bei weitem nicht die einzigen Verbindungen, welche die Elemente mit einander bilden können. Die mehrwerthigen Atome können sich kettenförmig so aneinander reihen, dass nur ein Theil ihrer Valenzen zum Zusammenhalt verbraucht und ein anderer Theil zur Bindung anderer Atome verwandt wird. Auf diese Weise entstehen complicirtere Mole-

Digitized by Google

cüle, z. B. Chlorsäure $ClO^3H = Cl.O.O.O.H$, Schwefelsäure $SO^4H^2 = H.O.O.S.O.O.H$.

In den Molecülen der meisten Verbindungen sind die Valenzen der einzelnen Atome durch ihre Verbindung mit einander vollständig ausgeglichen. Man nennt solche Verbindungen *gesättigte*. Aber es kommen auch *ungesättigte* Verbindungen vor, in denen die Valenzen eines Atomes nicht vollständig ausgeglichen sind, wie z. B. das Kohlenoxyd CO, das Stickoxyd NO und die Untersalpetersäure NO^2.

Ausserdem kennt man aber auch Verbindungen mehrerer gesättigter Molecüle mit einander, sogenannte *Molecularverbindungen*, über deren innere Constitution man sich bis jetzt keine genügende Rechenschaft zu geben vermag. Dahin gehören vor Allem die Verbindungen mit Krystallwasser, mehrere sogenannte Doppelsalze, wie z. B. das Kaliumplatinchlorid $PtCl^4 + 2 KCl$, das Dreifach Chlorjod $JCl^3 = JCl + Cl^2$.

Keine dieser Molecularverbindungen lässt sich ohne Zersetzung in Dampf verwandeln.

Wenn man die Atome des Stickstoffs, Phosphors etc. für dreiwerthig in allen ihren Verbindungen hält, muss man auch den Salmiak NH^4Cl, das Phosphorchlorid PCl^5 und ähnliche Verbindungen als Molecularverbindungen $NH^3 + HCl$, $PCl^3 + Cl^2$ ansehen. Es ist nachgewiesen, dass diese Körper sich beim Uebergang in den Dampfzustand in der That in zwei Molecüle spalten, die beim Erkalten wieder zusammentreten.

Nach ihren physikalischen und manchen chemischen Eigenschaften hat man die Elemente eingetheilt in *Metalloïde* und *Metalle*. Durch Verbindung mit Sauerstoff und Wasserstoff liefern die Metalloïde vorzugsweise saure Körper, *Säuren*, die Metalle dagegen *Basen*.

Säuren nennt man diejenigen Wasserstoff-haltigen Verbindungen, welche die Eigenschaft besitzen, in Berührung mit Metallen oder den Oxyden (Verbindungen mit Sauerstoff) oder Hydroxyden (Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff)

Digitized by Google

der Metalle eine bestimmte Anzahl von Wasserstoffatomen gegen Metallatome auszutauschen, z. B.

$$SO^4H^2 + Zn = SO^4Zn + 2H$$

Schwefelsäure schwefelsaures Zink

$$NO^3H + KOH = NO^3K + H^2O$$

Salpetersäure Kalium-hydroxyd salpeters. Kalium Wasser

Die in Wasser löslichen Säuren schmecken sauer und färben blaues Lackmuspapier roth (*saure Reaction*).

Die Verbindungen, welche durch die Ersetzung von Wasserstoffatomen in den Säuren durch Metalle oder solche Atomgruppen entstehen, welche sich den Metallen ähnlich verhalten, heissen *Salze*.

Basen nennt man diejenigen Körper, welche sich mit den Säuren direct oder unter gleichzeitiger Bildung von Wasser zu Salzen verbinden.

Die in Wasser löslichen Basen färben rothes Lackmuspapier blau (*alkalische Reaction*).

Den bei der Salzbildung stattfindenden chemischen Process nennt man das *Neutralisiren* der Säuren oder Basen.

Die Säuren theilt man nach der Anzahl der in ihrem Molecül enthaltenen, durch Metallatome ersetzbaren Wasserstoffatome in *einbasische, zweibasische, dreibasische* etc. ein.

Eine einbasische Säure enthält nur ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom. Sie kann deshalb auch nur eine Art von Salzen liefern. Beim Zusammentreffen einer einbasischen Säure mit dem Oxyd oder Hydroxyd eines einwerthigen Metalles findet die Reaction zwischen gleichen Molecülen statt

$$NO^3H + KOH = NO^3K + H^2O$$

Salpetersäure Kaliumhydroxyd salpeters. Kalium Wasser

Ist das Metall aber ein mehrwerthiges, so ist zur Bildung der normalen Salze eine der Werthigkeit des Metalles entsprechende Anzahl von Säuremolecülen erforderlich, z. B.

Digitized by Google

$$2(NO^3H) + CaO = (NO^3)^2Ca + H^2O$$

Salpetersäure Kalk Salpeters. Calcium Wasser

$$3(NO^3H) + BiO.OH = (NO^3)^3Bi + 2(H^2O)$$

Wismuthhydroxyd Salpeters. Wismuth

Die zweibasischen Säuren enthalten zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Bei der Salzbildung kann entweder nur das eine dieser Atome, oder es können beide durch Metalle ersetzt werden, und so entstehen zwei Reihen von Salzen, *saure* und *neutrale Salze*:

$$SO^4H^2 + KOH = SO^4HK + H^2O$$

Schwefelsäure Kaliumhydroxyd saures schwefels. Kalium

$$SO^4H^2 + 2(KOH) = SO^4K^2 + 2H^2O$$

neutr. schwefels. Kalium

Ist das Metall ein zweiwerthiges, so tritt es bei der Bildung der neutralen Salze einfach an die Stelle der beiden Wasserstoffatome, z. B. schwefelsaures Calcium $= SO^4Ca$, bei der Bildung der sauren Salze ersetzt es aber zwei Wasserstoffatome in zwei verschiedenen Molecülen der Säure und hält diese zusammen, z. B. saures schwefelsaures Baryum $= \genfrac{}{}{0pt}{}{SO^4H}{SO^4H}Ba$.

In den neutralen Salzen der zweibasischen Säuren mit dreiwerthigen Metallen werden drei Molecüle der Säure durch zwei dreiwerthige Atome zusammengehalten, z. B. schwefelsaures Wismuth $= (SO^4)^3Bi^2$.

Die dreibasischen Säuren enthalten drei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome und können deshalb drei Reihen von Salzen: *zweifach-saure*, *einfach-saure* und *neutrale Salze* liefern, z. B.

PO^4H^3	PO^4H^2Na	PO^4HNa^2	PO^4Na^3
Phosphorsäure	zweifach-saures phosphors. Natrium	einfach-saures phosphors. Natrium	neutrales phosphors. Natrium

Digitized by Google

$(PO^4H^2)^2Ca$	PO^4HCa	$(PO^4)^2Ca^3$
zweifach-saures phosphors. Calcium	einfach-saures phosphors. Calcium	neutrales phosphors. Calcium

In gleicher Weise lassen sich auch die Basen nach der Anzahl von Molecülen einer einbasischen Säure, mit denen sie sich zu neutralen Salzen verbinden, in *einsäurige*, *zweisäurige*, *dreisäurige* etc. *Basen* eintheilen. Das Kaliumhydroxyd KOH ist einsäurig, ebenso das Ammoniak NH^3, das Baryumhydroxyd $Ba(OH)^2$ ist zweisäurig.

Während die einwerthigen Metalle nur einsäurige und die zweiwerthigen nur zweisäurige Basen bilden, können die dreiwerthigen Metalle sowohl einsäurige wie dreisäurige bilden. Im ersteren Falle nimmt das dreiwerthige Metall bei der Salzbildung ein zweiwerthiges Sauerstoffatom mit in die Verbindung hinein, wie z. B. im basisch salpetersauren Wismuth $NO^3.(BiO)$ und ganz besonders in den Salzen des Urans: $NO^3.(UrO)$, $SO^4(UrO)^2$ etc.

Gewöhnlich betrachtet man die Salze als Verbindungen, welche durch Ersetzung der Wasserstoffatome der Säuren durch Metalle gebildet sind. Mit gleichem Rechte aber kann man die meisten derselben auch als Verbindungen auffassen, welche durch Ersetzung von Wasserstoffatomen in den Hydroxyden der Metalle durch solche Atome oder Atomgruppen entstanden sind, welche in Verbindung mit Sauerstoff und Wasserstoff Säuren bilden (Säureradicale).

Durch Wechselwirkung von Kaliumhydroxyd KOH und Salpetersäure $NO^2.OH$ entsteht salpetersaures Kalium und Wasser. Es lässt sich nicht bestimmen, ob das Sauerstoffatom des gebildeten Wassers vor der Reaction dem Kaliumhydroxyd oder der Salpetersäure angehört hat und man kann deshalb das salpetersaure Kalium mit gleichem Rechte betrachten als Salpetersäure, deren Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist, oder als Kaliumhydroxyd, dessen Wasserstoffatom durch den Atomcomplex NO^2 ersetzt ist.

Digitized by Google

Die mehrsäurigen Basen können, ebenso wie die mehrbasischen Säuren, Salze liefern, in welchen nicht sämmtliche durch Säureradicale vertretbaren Wasserstoffatome ersetzt sind. Solche Salze nennt man *basische Salze*. Das Bleihydroxyd $Pb\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ liefert mit zwei Molecülen Salpetersäure $NO^2.OH$ das neutrale Salz $Pb\begin{cases}O.NO^2\\O.NO^2\end{cases}$, mit nur einem Molecül Salpetersäure dagegen das basische Salz $Pb\begin{cases}O.NO^2\\OH\end{cases}$. Ebenso kann das Zinkhydroxyd $Zn\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ mit Schwefelsäure $SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ das neutrale Salz $Zn\begin{cases}O\\O\end{cases}SO^2$ und das basische Salz $\begin{matrix}Zn\begin{cases}OH\\O\end{cases}\\Zn\begin{cases}O\\OH\end{cases}\end{matrix}SO^2$ bilden. Basische Salze von complicirterer Zusammensetzung entstehen durch Zusammentreten mehrerer Molecüle dieser einfacheren Verbindungen unter Abspaltung von Wasser oder durch Anlagerung weiterer Molecüle der Hydroxyde ebenfalls unter gleichzeitiger Bildung von Wasser.

Verbindungen, welche gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, nennt man *isomere* Verbindungen (s. darüber die Einleitung zum Grundriss der organischen Chemie).

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften, welche in der Chemie zur Charakterisirung und Unterscheidung der Körper dienen, sind der Aggregatzustand, das specifische Gewicht, das electrische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse und die Krystallform.

Hinsichtlich ihres Aggregatzustandes theilt man die Körper in *gasförmige*, *flüssige* und *feste* ein. Sehr viele sind in allen drei Aggregatzuständen bekannt. Von den bei gewöhnlicher

Digitized by Google

Temperatur gasförmigen Körpern lassen sich viele durch starke Abkühlung oder starken Druck zu Flüssigkeiten condensiren, welche bei noch niedrigerer Temperatur häufig erstarren. Solche Körper nennt man *condensirbare* oder *coërcibele* Gase zum Unterschied von den sogenannten *permanenten* Gasen, welche man bis jetzt unter keinen Verhältnissen zu Flüssigkeiten hat condensiren können. Umgekehrt lassen sich durch Erhöhung der Temperatur sehr viele feste Körper in den flüssigen und die meisten flüssigen in den gasförmigen Zustand verwandeln. Bei jedem festen Körper, der ohne chemische Zersetzung in den flüssigen Zustand übergeführt werden kann, findet dieser Uebergang bei einer ganz constanten Temperatur statt, welche man als den *Schmelzpunct* des Körpers bezeichnet.

In gleicher Weise findet auch der Uebergang jedes flüssigen Körpers in den gasförmigen Zustand unter gleichem Druck immer bei derselben Temperatur statt. Man nennt diese Temperatur den *Siedepunct.*

Für alle chemischen Verbindungen, welche bei einer verhältnissmässig niedrigen, mit dem Quecksilber-Thermometer noch bestimmbaren Temperatur flüssig oder gasförmig werden, sind der constante Schmelzpunct und der constante Siedepunct ausserordentlich wichtige Erkennungsmittel und vorzügliche Merkmale für die Reinheit derselben.

Wenn ein Körper bei seinem Uebergang aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustand in den festen, oder bei seiner Abscheidung aus einer Lösung eine regelmässige, von ebenen Flächen begrenzte und bestimmten Symmetrie-Gesetzen entsprechende Gestalt annimmt, so nennt man ihn *krystallinisch* oder *krystallisirt,* im entgegengesetzten Falle *amorph.*

Die Krystalle hat man nach dem Verhältniss ihrer Axen zu einander in sechs Krystallsysteme geordnet. Man unterscheidet

1) *reguläre Krystalle* mit drei gleichen, rechtwinklig zu einander stehenden Axen. Die wichtigsten Formen dieses Systems sind: das reguläre Octaëder, der Würfel, das Rhombendodekaëder, das Ikositetraëder, das Triakisoctaëder (Pyra-

Digitized by Google

midenoctaëder), das Tetrakishexaëder (Pyramidenwürfel), das Hexakisoctaëder, das Tetraëder und das Pentagondodekaëder;

2) *quadratische Krystalle* mit drei rechtwinklig zu einander stehenden Axen, von denen aber nur zwei gleichwerthig sind, die dritte ungleichwerthig (länger oder kürzer) ist;

3) *rhombische Krystalle* mit drei rechtwinklig zu einander stehenden, aber sämmtlich ungleichwerthigen Axen;

4) *hexagonale Krystalle* mit drei in einer Ebene liegenden, gleichwerthigen Nebenaxen, welche sich unter einem Winkel von 60° schneiden und einer zu diesen rechtwinklig stehenden ungleichwerthigen (länger oder kürzer als die Nebenaxen) Hauptaxe;

5) *monokline Krystalle* mit drei ungleichwerthigen Axen, von denen zwei sich in einem schiefen Winkel schneiden, die dritte aber rechtwinklig zu den beiden anderen steht;

6) *trikline Krystalle* mit drei ungleichwerthigen sich sämmtlich unter schiefen Winkeln schneidenden Axen.

Einige Körper krystallisiren unter ungleichen Verhältnissen zuweilen in Formen, welche verschiedenen Krystallsystemen angehören. Man nennt diese *dimorph*.

Verbindungen, welche bei analoger chemischer Zusammensetzung in gleichen oder ähnlichen, demselben System angehörigen Formen krystallisiren, heissen *isomorph*. Solche Verbindungen können in sehr verschiedenen Verhältnissen zusammen krystallisiren.

Viele Körper haben die Eigenschaft, dass sie, in die Weingeistflamme oder die nicht leuchtende Gasflamme gebracht, dieser eine sehr charakteristische Färbung ertheilen, z. B. Kaliumsalze violett, Natriumsalze gelb, Thalliumsalze grün, Indiumsalze blau. Lässt man die Strahlen solcher Flammen durch einen schmalen Spalt auf ein Prisma fallen, so erhält man ein durch helle Linien ausgezeichnetes und oft nur daraus bestehendes Spectrum. Diese Linien, *Spectrallinien*, treten bei einem bestimmten Elemente immer an einer ganz bestimmten und leicht messbaren Stelle des gewöhnlichen Sonnenspectrums

Digitized by Google

auf und sie sind für viele Elemente deshalb ein sehr charakteristisches und ausserordentlich scharfes Erkennungsmittel. Um das Spectrum solcher Elemente zu beobachten, die bei der Temperatur der Flamme noch nicht flüchtig sind, wie z. B. von Silber, Eisen, Gold, lässt man mit Hülfe eines starken Inductionsapparates electrische Funken zwischen Stücken der betreffenden Metalle überspringen und beobachtet den dadurch erzeugten Lichtstreifen mittelst des Spectralapparates. Auch gasförmige Elemente, wie z. B. Wasserstoff, Stickstoff etc. strahlen, wenn sie zum Glühen erhitzt werden, ein Licht aus, welches sehr charakteristische Spectrallinien erzeugt.

Digitized by Google

Specieller Theil.

I. Wasserstoff. H.

Atomgewicht 1. Moleculargewicht 2. Einwerthig.

Vorkommen. Sehr verbreitet in der Natur, aber fast nur in Verbindung mit anderen Elementen, hauptsächlich mit Sauerstoff im Wasser. Wesentlicher Bestandtheil der meisten unorganischen und fast sämmtlicher organischer Körper. In freiem Zustande nur in vulkanischen Gasen.

Darstellung. Durch Zersetzung von Wasser mittelst des electrischen Stromes und Auffangen des am negativen Pole auftretenden Gases. Durch Zusammenbringen von Wasser mit Natrium oder Kalium; durch Ueberleiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen. Durch Auflösen von Metallen in verdünnten Säuren. Am praktischsten durch Auflösen von Zink in verdünnter kalter Schwefelsäure, wobei der Wasserstoff der Schwefelsäure frei wird und das Zink an seine Stelle tritt. Freier Wasserstoff tritt auch häufig bei der Zerstörung organischer Materien durch sehr hohe Temperatur, z. B. bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, auf. Er bildet deshalb einen wesentlichen und dem Volumen nach oft den Hauptbestandtheil des Leuchtgases.

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses, nicht condensirbares Gas. Spec. Gew. 0,0693, der leichteste von allen Körpern. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0^0 und unter 760 Millim. Druck 0,089578 Grm. Wird von Wasser nur in sehr geringer

Digitized by Google

Menge absorbirt. Gewisse Metalle, namentlich Palladium, absorbiren es in sehr grosser Menge. Leicht entzündlich. Verbrennt an der Luft mit schwach leuchtender, aber sehr heisser Flamme.

II. Sauerstoff. O.

Atomgewicht 16. Moleculargewicht 32. Zweiwerthig.

Vorkommen. Das verbreitetste aller Elemente und dasjenige, welches in dem uns zugänglichen Theil des Weltalls von allen in der grössten Menge enthalten ist. In freiem Zustande, aber gemengt mit Stickstoff und sehr kleinen Mengen anderer Körper, in der atmosphärischen Luft, die in 100 Vol. 20,8 Vol. Sauerstoff oder in 100 Gewichtstheilen 23 Gewichtstheile Sauerstoff enthält. In Verbindung mit anderen Elementen ist er in fast allen unorganischen und organischen Körpern enthalten und in vielen ist er der Quantität nach der Hauptbestandtheil, wie z. B. im Wasser, welches 88,89 pCt. Sauerstoff enthält.

Darstellung. Aus der Luft nur schwierig und nicht direct abscheidbar. Aus dem Wasser durch Zersetzung mittelst des electrischen Stromes, wobei er am positiven Pol auftritt. Am vortheilhaftesten und leichtesten darstellbar

1) durch Erhitzen von Mangansuperoxyd, welches bei starker Glühhitze $^1/_3$ seines Sauerstoffgehaltes (12,26 pCt. seines Gewichtes) abgiebt;

2) durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, welches dabei ganz in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt;

3) durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium, dem man am besten etwas Mangansuperoxyd beimengt. Das Salz giebt seinen ganzen Sauerstoffgehalt (39,18 pCt.) ab und verwandelt sich in Chlorkalium;

4) durch Erhitzen von Mangansuperoxyd oder saurem chromsaurem Kalium mit conc. Schwefelsäure.

Eigenschaften. Farbloses und geruchloses, nicht condensirbares Gas. Spec. Gewicht 1,108. 1 Liter wiegt bei 0° und unter 760 Millim. Druck 1,4298 Grm. Wird von Wasser nur

Digitized by Google

in geringer Menge absorbirt. Für sich nicht brennbar, bewirkt aber die Verbrennung anderer Körper, die in reinem Sauerstoff unter viel intensiveren Licht- und Feuererscheinungen als an der Luft verbrennen.

Verbindungen. Der Sauerstoff verbindet sich mit vielen Körpern direct. Von allen Elementen, mit Ausnahme des Fluors, sind Sauerstoffverbindungen bekannt. Bei der Verbrennung eines Körpers an der Luft oder im Sauerstoff findet eine Vereinigung desselben oder seiner Bestandtheile mit Sauerstoff statt, aber derselbe chemische Prozess, den man mit dem Namen *Oxydation* bezeichnet, kann auch langsamer und ohne Licht und Feuererscheinung stattfinden. Die Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen nennt man *Oxyde*. Verbindet sich ein Element in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff, so unterscheidet man die einzelnen Oxyde in der Regel durch die Namen: *Superoxyde*, *Sesquioxyde*, *Monoxyde*, *Oxydule*, *Suboxyde* etc. Sind von einem Element nur zwei Verbindungen mit Sauerstoff bekannt, so nennt man das sauerstoffreichere Oxyd das sauerstoffärmere Oxydul.

Ozon. (Activer Sauerstoff.) Nicht rein darstellbar. Bildet sich beim Durchschlagen electrischer Funken durch Luft oder Sauerstoff und in kleiner Menge bei den meisten Oxydationen. Einen an Ozon reichen Sauerstoff erhält man, wenn man durch reinen Sauerstoff lange Zeit ununterbrochen electrische Funken schlagen lässt, wenn man in kalt gehaltene conc. Schwefelsäure Baryumsuperoxyd oder übermangansaures Kalium einträgt, oder wenn man Sauerstoff in langsamem Strom über feuchten Phosphor leitet. Auch der durch Zersetzung von Wasser mittelst eines starken electrischen Stromes erhaltene Sauerstoff ist ozonhaltig. Das spec. Gewicht des Ozons ist = 1,658, daraus ergiebt sich sein Moleculargewicht = 48. Es unterscheidet sich vom gewöhnlichen Sauerstoff dadurch, dass sein Molecül aus drei Atomen Sauerstoff, das des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Atomen besteht. Durch Erhitzen auf 300° wird es in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt, ebenso bei der Einwirkung auf viele Körper, auf welche der gewöhnliche Sauerstoff nicht

Digitized by Google

einwirkt. Im ersteren Falle findet eine Volumvergrösserung statt, im letzteren wird das eine Sauerstoffatom von dem Molecül abgespalten und zur Oxydation verbraucht und es bleibt ein dem ursprünglichen Volumen gleiches Volumen gewöhnlichen Sauerstoffs zurück. Das Ozon wirkt auf alle Körper viel energischer als der gewöhnliche Sauerstoff ein. Es lässt sich nicht einathmen, weil es die Organe zerstört, es bleicht und zerstört die meisten organischen Farbstoffe, scheidet aus Jodkalium freies Jod ab und verwandelt viele Metalle, auf welche der gewöhnliche Sauerstoff nicht oder wenigstens bei niederer Temperatur nicht einwirkt (z. B. Silber, Blei), rasch in Oxyde. Vom gewöhnlichen Sauerstoff unterscheidet es sich auch noch dadurch, dass es einen eigenthümlichen starken Geruch besitzt.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

Es sind zwei Verbindungen von Sauerstoff und Wasserstoff bekannt, das Wasser und das Wasserstoffsuperoxyd.

1. Wasser.

H^2O.

Das in der Natur vorkommende Wasser ist nie rein, sondern eine Auflösung von verschiedenen Stoffen, meistens von Calcium- und anderen Metallsalzen in Wasser. Am reinsten ist das Regen- und Schneewasser. Um reines Wasser zu erhalten, wird das natürlich vorkommende destillirt. Wasser entsteht durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas. Ein solches Gasgemenge, *Knallgas* genannt, lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange aufbewahren, ohne dass eine Vereinigung stattfindet. Entzündet man dasselbe aber mit einem brennenden Körper oder dadurch, dass man einen electrischen Funken hindurchschlagen lässt, so findet momentan unter heftiger Explosion und starkem Knall die Vereinigung zu Wasser statt. Auch durch fein vertheiltes Platin (Platinmohr, Platinschwamm), welches die Eigenschaft besitzt, auf seiner Oberfläche Sauerstoff in sehr verdichtetem Zustande festzuhalten, lässt sich die Vereinigung bewirken. Das Platin

Digitized by Google

geräth darin von selbst ins Glühen und bewirkt dann die Entzündung. Das Brennen des Wasserstoffs in Luft oder Sauerstoff beruht auf einer Verbindung beider Körper zu Wasser. Bei dieser Vereinigung wird sehr viel Wärme frei und mit einer Wasserstoffflamme, in welche man die zur Wasserbildung erforderliche Sauerstoffmenge einbläst (Knallgas-Gebläse), lässt sich eine der höchsten Temperaturen erreichen, bei welcher die meisten Körper, selbst das Platin, schmelzen und nicht schmelzbare Körper, wie z. B. Kalk, in die stärkste Weissglühhitze gerathen und blendendes Licht ausstrahlen (Drummond'sches Kalklicht). — Wasser entsteht ferner, wenn man Wasserstoff über erhitztes Kupferoxyd oder andere Oxyde leitet, wenn man Säuren mit Metalloxyden oder Hydroxyden zusammenbringt und bei sehr vielen anderen chemischen Processen.

Das reine Wasser ist vollständig farblos und durchsichtig, geschmack- und geruchlos. Es siedet unter 760 Millim. Druck bei 100°, verdampft aber langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und erstarrt bei 0° zu Eis. Durch den electrischen Strom und bei sehr hoher Temperatur wird es in seine Bestandtheile zerlegt. Es löst sehr viele Körper auf und die meisten um so leichter, je heisser es ist. Aus einer bei Siedhitze gesättigten Lösung scheidet sich deshalb in der Regel während des Erkaltens ein Theil der gelösten Substanz wieder ab, oft in Krystallen. — Mit vielen Körpern geht es wechselseitige Zersetzungen ein, mit anderen verbindet es sich direct. Viele krystallisirte Körper enthalten ein oder mehrere Molecüle Wasser, ohne dass dieses sich darin mit optischen Hülfsmitteln erkennen lässt. Das krystallisirte kohlensaure Natrium z. B. enthält 63 pCt. Wasser. Solches Wasser nennt man *chemisch-gebundenes* oder *Krystallwasser*. Beim Erhitzen dieser Körper, zuweilen auch schon beim Verweilen derselben an trockner Luft, tritt das Wasser in Dampfzustand aus ihnen aus.

Digitized by Google

2. Wasserstoffsuperoxyd.

$H^2O^2 = H.O.O.H.$

Bildet sich in kleiner Menge bei manchen in Gegenwart von Wasser stattfindenden Oxydationsprocessen oft neben Ozon, so wenn Phosphor oder leicht oxydirbare Metalle (fein vertheiltes Zink, Cadmium, Blei etc.) gleichzeitig mit Luft und Wasser in Berührung sind, wenn Ozon durch eine wässerige Lösung von Jodkalium zerstört wird [1]. In grösserer Menge entsteht es bei der Zersetzung der Superoxyde von Kalium, Natrium, Baryum oder Strontium mit verdünnten Säuren. Um es rein darzustellen, lässt man Kieselfluorwasserstoffsäure auf überschüssiges Baryumsuperoxyd einwirken, oder man suspendirt Baryumsuperoxyd in Wasser und leitet einen Strom Kohlensäure hindurch. Die so erhaltene wässrige Lösung wird im Vacuum neben Schwefelsäure verdunstet. So erhält man eine syrupdicke, farb- und geruchlose, bitter schmeckende Flüssigkeit von 1,453 spec. Gewicht, die bei — 30⁰ noch nicht erstarrt, wahrscheinlich aber kein reines Wasserstoffsuperoxyd, sondern nur eine concentrirte wässrige Lösung desselben ist. Leicht zersetzbar; in concentrirtem Zustande spaltet es sich beim Erwärmen mit explosionsartiger Heftigkeit in Wasser und Sauerstoff, in verdünntem Zustande zersetzt es sich langsamer und selbst bei längerem Kochen nicht vollständig; ein geringer Theil verflüchtigt sich dabei mit den Wasserdämpfen und lässt sich in dem aufgefangenen Destillat leicht nachweisen. In Berührung mit pulverigen Körpern, wie fein zertheiltem Mangansuperoxyd, Platin, Gold, Silber etc., erleidet es dieselbe Zersetzung und entwickelt selbst in stark verdünntem Zustande Sauerstoff. Silberoxyd und Quecksilberoxyd bewirken dieselbe Reaction und geben dabei zugleich auch ihren Sauerstoff mit ab. Ebenso giebt das Mangansuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffgehaltes in freiem Zustande mit ab, wenn es in eine mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd ge-

---

1) Das früher für eine dritte Modification des Sauerstoffs gehaltene sogenannte *Antozon* ist Wasserstoffsuperoxyd.

Digitized by Google

bracht wird. Eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kalium wird durch Wasserstoffsuperoxyd sofort unter stürmischer Reaction entfärbt. Fügt man zu einer Lösung von saurem chromsaurem Kalium eine saure Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so nimmt die Flüssigkeit eine tiefblaue Farbe an, beim nachherigen Schütteln mit Aether wird sie entfärbt und der Aether färbt sich tiefblau. Auf Jodkalium wirkt das Wasserstoffsuperoxyd nicht ein. Versetzt man aber die Lösung desselben mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung und fügt dann Stärkekleister, den man mit Jodkalium versetzt hat, hinzu, so tritt sofort in Folge der Bildung von Jodstärke Blaufärbung ein. Mittelst dieser Reaction lassen sich noch Spuren von Wasserstoffsuperoxyd erkennen.

Das Wasserstoffsuperoxyd kann betrachtet werden als eine Verbindung von zwei einwerthigen Gruppen OH. Diese Atomgruppe OH ist nicht isolirbar, aber in sehr vielen Verbindungen enthalten. Man hat sie *Hydroxyl* genannt.

III. Gruppe des Chlors.

Diese Gruppe besteht aus vier, in ihrem chemischen Verhalten ausserordentlich ähnlichen einwerthigen Elementen: *Chlor*, *Brom*, *Jod* und *Fluor*, welche man auch mit dem gemeinschaftlichen Namen der *Halogene* oder *salzbildenden Elemente* bezeichnet hat.

1. **Chlor.** Cl.

Atomgewicht 35,5. Moleculargewicht 71.

Vorkommen. Sehr verbreitet in der Natur, aber nur in Verbindung mit Metallen, hauptsächlich mit Natrium als Kochsalz.

Darstellung. Durch Erwärmen von Mangansuperoxyd (Braunstein) mit conc. Salzsäure, besser durch Uebergiessen eines Gemisches von 5 Theilen Kochsalz und 5 Theilen Braunstein mit einer kalten Mischung von 12 Theilen conc. Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser und gelindes Erwärmen. Es kann

Digitized by Google

über warmem Wasser aufgefangen werden. Um es trocken zu erhalten, leitet man es durch conc. Schwefelsäure und Chlorcalcium und dann auf den Boden eines hohen Gefässes, aus welchem die Luft dann allmählich durch das Chlor vollständig verdrängt wird.

Eigenschaften. Gelblichgrünes Gas von 2,45 spec. Gewicht. Durch Abkühlung auf — 40° oder durch einen Druck von vier Atmosphären bei 15° zu einer grünlich gelben Flüssigkeit condensirbar, welche schwerer als Wasser und damit nicht mischbar ist. Es besitzt einen sehr heftigen Geruch, greift selbst in sehr verdünntem Zustande die Athmungsorgane stark an und bewirkt heftiges Husten. Nicht brennbar. Von Wasser wird es um so mehr absorbirt, je niedriger die Temperatur ist. Bei + 10° absorbirt ein Vol. Wasser $2\frac{3}{4}$ Vol. Chlor und bildet damit eine schwach grün gefärbte Lösung, das *Chlorwasser*, welches den Geruch des Gases besitzt, beim Erwärmen das Chlor verliert, sich im Dunkeln unverändert aufbewahren lässt, im zerstreuten Lichte langsam, im directen Sonnenlicht rascher unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung von Salzsäure zersetzt wird.

Wird Wasser von ungefähr 0° mit Chlorgas gesättigt, so scheidet sich eine schwach gelbgrün gefärbte krystallinische Verbindung *Chlorhydrat* $Cl + 5H^2O$ (oder $Cl^2 + 10H^2O$) ab, welche in offenen oder nicht dicht verschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Chlor wieder zerfällt, in zugeschmolzenen Glasröhren unter 30° unverändert bleibt, bei 30° aber in Wasser und Chlor zerfällt, wobei letzteres zum Theil durch seinen eigenen Druck zu flüssigem Chlor condensirt wird.

Das Chlor besitzt eine ausserordentlich starke Verwandtschaft zu anderen Körpern und wirkt fast auf alle Körper ein. Dabei lassen sich drei verschiedene Arten von Reactionen unterscheiden:

1) Es verbindet sich direct mit anderen Körpern. Fast mit allen Elementen verbindet es sich direct, mit den meisten schon bei gewöhnlicher Temperatur und häufig unter Feuererscheinung.

Digitized by Google

Die so entstehenden Verbindungen nennt man *Chlorüre* oder *Chloride*. Aber nicht nur mit den Elementen, sondern auch mit vielen chemischen Verbindungen, besonders mit solchen, bei denen die Valenzen der einzelnen Elemente nicht vollständig gesättigt sind, vereinigt es sich direct.

2) Es entzieht den Verbindungen ein oder mehrere Atome Wasserstoff, mit welchen es sich zu Salzsäure verbindet, während gleichzeitig dieselbe Anzahl von Chloratomen in die Verbindung eintritt. Diesen Process, der besonders bei der Einwirkung auf organische Körper stattfindet, nennt man *Substitution*.

3) Es macht den Sauerstoff aus manchen seiner Verbindungen frei und tritt an dessen Stelle. Dabei wird ein Sauerstoffatom immer durch zwei Chloratome ersetzt. So wirkt es z. B. auf das Wasser im Sonnenlicht oder in höherer Temperatur, wenn Wasserdampf und Chlor gleichzeitig durch eine glühende Röhre geleitet werden und auch auf manche Metalloxyde in höherer Temperatur ein. Diese Zersetzung, namentlich die des Wassers, findet besonders leicht statt, wenn leicht oxydirbare Körper vorhanden sind. Deshalb wirkt das Chlor bei Gegenwart von Wasser als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Beim Zusammentreffen mit organischen Materien finden oft mehrere dieser Reactionen gleichzeitig und in Folge davon eine vollständige Zersetzung der Substanz statt. So zerstört und bleicht das Chlor alle organischen Farbstoffe, es zersetzt die Miasmen und Ansteckungsstoffe, welche zuweilen in der Luft enthalten sind und macht diese unschädlich, ist deshalb ein vortreffliches Desinfectionsmittel.

2. **Brom.** Br.

Atomgewicht 80. Moleculargewicht 160.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit Metallen, hauptsächlich mit Natrium. Fast immer als Begleiter des Chlors, so im Meerwasser, besonders in dem des todten Meeres und in den

Digitized by Google

meisten Soolquellen und Salzablagerungen (zumal in Stassfurt). Sehr selten als Bromsilber.

Darstellung. Die bromhaltigen Mutterlaugen, welche bei der Gewinnung des Kochsalzes und der Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze erhalten werden, versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, erwärmt, um einen Theil der Salzsäure zu verjagen, lässt dann erkalten, fügt Braunstein und, wenn erforderlich, noch Schwefelsäure hinzu und destillirt. Das übergehende Brom wird in einer abgekühlten Vorlage verdichtet und meistens unter Wasser oder unter conc. Schwefelsäure aufbewahrt. — Das im Handel vorkommende Brom ist in der Regel chlor- und zuweilen jodhaltig und kann von diesen Verunreinigungen nur äusserst schwierig befreit werden.

Eigenschaften. Dunkelrothe, fast schwarze Flüssigkeit von 2,97 spec. Gewicht. Siedepunct 58°. Erstarrt bei — 7° bis — 8° zu einer bleigrauen, blättrig krystallinischen, fast metallglänzenden Masse. Es zerstört organische Gewebe rasch und erzeugt, auf die Haut gebracht, äusserst schmerzhafte Brandwunden. Sein tiefrother Dampf wirkt auf die Athmungsorgane eben so heftig wie das Chlor. In ungefähr 30 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu einer rothen Flüssigkeit, *Bromwasser*, löslich. Unter 4° liefert es mit Wasser, ebenso wie das Chlor, eine krystallinische Verbindung, *Bromhydrat*. In Aether und Schwefelkohlenstoff ist es leichter löslich als in Wasser und wird durch sie der wässrigen Lösung entzogen.

Sein chemisches Verhalten ist vollständig analog dem des Chlors. Aus seinen Verbindungen mit Metallen, die *Bromüre* oder *Bromide* heissen, wird es durch Chlor in Freiheit gesetzt.

3. Jod. J.

Atomgewicht 127. Moleculargewicht 254.

Vorkommen. Wie das Brom nur in Verbindung mit Metallen und fast immer als Begleiter des Chlors, so im Meerwasser, in Seepflanzen (besonders in Fucus-Arten) und in Seethieren;

Digitized by Google

in vielen Salzquellen. Ferner gemeinschaftlich mit salpetersaurem Natrium im rohen Chilisalpeter. Sehr selten mit Metallen verbunden selbständige Mineralien bildend (Jodsilber, Jodblei).

Gewinnung. Wegen der geringen Menge, in welcher es im Seewasser und den Salzsoolen enthalten ist, lässt es sich nicht praktisch daraus isoliren. Die Seepflanzen concentriren es in sich und sind deshalb das geeignetste Material zur Gewinnung. Sie werden in Gruben verbrannt und die in geschmolzenem Zustande zurückbleibende Asche, *Kelp* oder *Varec* genannt, nach dem Erkalten zerkleinert und mit Wasser ausgelaugt. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung krystallisiren zuerst andere Kalium- und Natriumsalze heraus, das Jod bleibt in der letzten Mutterlauge (Jodlauge). Diese wird mit Schwefelsäure versetzt, von abgeschiedenem Schwefel getrennt und dann entweder nach dem Zusatz von Braunstein destillirt und das dampfförmig entweichende Jod in einer Reihe mit einander verbundener Vorlagen condensirt, oder man leitet in die Jodlauge vorsichtig Chlor, sammelt das abgeschiedene Jod und reinigt es durch Sublimation.

Eigenschaften. Grosse, schwarzgraue, metallglänzende, rhombische Krystalle, meistens tafelförmig und sehr weich; von eigenthümlichem unangenehmem Geruch. Spec. Gewicht 4,958. Schmelzpunct 107°. Siedepunct 180°. Sein Dampf ist intensiv violett gefärbt. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Jodtinctur), sehr leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wässrige, alkoholische und ätherische Lösung sind braun, die in Chloroform und Schwefelkohlenstoff rosenroth gefärbt. Giebt mit Wasser kein Hydrat. Färbt die Haut braun und wirkt ätzend, aber viel weniger stark als das Brom. Die geringste Menge färbt Stärkekleister tiefblau.

Im chemischen Verhalten zeigt es grosse Aehnlichkeit mit dem Chlor und Brom, wirkt aber viel weniger energisch. Aus seinen Metallverbindungen wird es durch die beiden anderen Elemente in Freiheit gesetzt.

Digitized by Google

4. **Fluor.** Fl.

Atomgewicht 19.

Vorkommen. Sehr verbreitet, aber nur in Verbindung mit anderen Elementen, hauptsächlich als Fluorcalcium (Flussspath) und als Natrium-Aluminiumfluorid (Kryolith), ausserdem in kleiner Menge in manchen anderen Mineralien. Mit Calcium verbunden in geringer Menge auch in vielen Pflanzenaschen, in den Knochen, im Email der Zähne etc.

Eigenschaften. In isolirtem Zustande nicht mit Sicherheit bekannt. Besitzt jedenfalls eine ausserordentlich grosse, wahrscheinlich von allen Elementen die grösste Neigung, Verbindungen einzugehen, zersetzt, wie es scheint, das Wasser sofort und verbindet sich wahrscheinlich mit allen Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Verbindungen der vier Elemente.

a. Verbindungen unter sich.

Genauer bekannt sind nur die Verbindungen des Chlors mit Jod.

Einfach-Chlorjod JCl. Lässt sich leicht durch Leiten von trocknem Chlorgas über geschmolzenes Jod erhalten. Entsteht auch beim Lösen von Jod in Königswasser und kann der mit Wasser verdünnten Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden. — Grosse hyacinthrothe prismatische Krytalle. Schmelzpunct 30°. Siedepunct 100—102°. Einmal geschmolzen, bleibt es oft lange Zeit flüssig. Von Wasser wird es unter Abscheidung von Jod und Bildung von Jodsäure und Salzsäure zersetzt.

Dreifach-Chlorjod $JCl^3 = JCl + Cl^2$. Entsteht wenn Jod oder die vorige Verbindung mit überschüssigem Chlor zusammentrifft. — Schön gelbe Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren, in Wasser, Alkohol und Aether mit gelber Farbe, aber unter Zersetzung löslich.

Digitized by Google

b. Verbindungen mit Wasserstoff.

Durch Vereinigung von einem Atom Chlor, Brom, Jod oder Fluor mit einem Atom Wasserstoff entstehen starke einbasische Säuren. Bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln verbindet sich keines der drei isolirten Elemente direct mit freiem Wasserstoff, das Chlor jedoch bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, das Brom nur bei erhöhter Temperatur, das Jod unter keinen Verhältnissen. Die beständigsten der vier Verbindungen sind die Fluor- und Chlorwasserstoffsäure, die unbeständigste die Jodwasserstoffsäure.

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure).

ClH.

Vorkommen. In vulkanischen Gasen.

Bildung. Gleiche Volumen Wasserstoff- und Chlorgas vereinigen sich langsam im zerstreuten Lichte, rasch und unter Explosion im directen Sonnenlicht, bei höherer Temperatur und beim Entzünden, oder beim Beleuchten mit einem künstlichen, an chemisch wirksamen Strahlen reichen Licht (z. B. Magnesiumlicht). Entsteht ferner bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser (s. S. 29) und viele wasserstoffhaltige Körper, und bei der Zersetzung vieler Chloride durch Wasser oder Säuren.

Darstellung. Durch Uebergiessen von 5 Theilen Kochsalz mit einem Gemisch von 9 Theilen conc. Schwefelsäure und $1^1/_2$ Th. Wasser und gelindes Erwärmen. Die gasförmig entweichende Verbindung kann durch conc. Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet und über Quecksilber aufgefangen werden. — Wird im Grossen als Nebenproduct bei der Sodafabrikation (s. kohlensaures Natrium) gewonnen.

Eigenschaften. Farbloses, sehr stechend riechendes, an der Luft starke Nebel bildendes Gas. Spec. Gewicht 1,26. Durch starken Druck (40 Atmosphären bei 10°) zu einer farblosen Flüssigkeit comprimirbar. Wasser absorbirt bei 0° das 500-fache, bei gewöhnlicher Temperatur das 450fache seines Volumens Chlorwasserstoffgas und bildet damit eine farblose, sehr

Digitized by Google

saure, ätzende Flüssigkeit, die gewöhnlich *Salzsäure* genannt wird. Die bei 15⁰ gesättigte Lösung hat das spec. Gewicht 1,2, enthält ungefähr 40 pCt. Chlorwasserstoff und raucht an der Luft.

Viele Metalle im Salzsäuregas erhitzt, zersetzen dasselbe, indem sie sich mit dem Chlor verbinden und den Wasserstoff frei machen. In derselben Weise wirkt die wässrige Lösung der Säure auf viele Metalle (z. B. Zink, Eisen) ein, auf andere (z. B. Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold) wirkt sie nicht ein. Mit vielen Metalloxyden oder Hydroxyden bildet sie Chloride und Wasser, mit anderen (den sogenannten Superoxyden) Chloride, Wasser und freies Chlor (z. B. mit Mangansuperoxyd), oder Chloride und Wasserstoffsuperoxyd (z. B. mit Baryumsuperoxyd). Aus Salzlösungen von Metallen, deren Chloride in Wasser unlöslich sind (z. B. Silber- und Bleisalzen), fällt sie diese aus.

Bromwasserstoffsäure.

BrH.

Bildung. Durch directe Vereinigung von Wasserstoff und Bromdampf bei höherer Temperatur oder bei Gegenwart von Platinschwamm. Bei der Einwirkung von Brom auf viele wasserstoffhaltige oder mit Wasser in Berührung befindliche Körper. Bei der Zersetzung von Bromiden mit Wasser oder Säuren.

Darstellung. Nicht wie die Chlorwasserstoffsäure aus Bromnatrium und conc. Schwefelsäure, weil dabei ein Theil sich mit der Schwefelsäure unter Bildung von freiem Brom und schwefliger Säure zersetzt. Am vortheilhaftesten durch Zersetzung von Phosphorbromür mit Wasser oder durch gleichzeitige Einwirkung von Brom und Wasser auf Phosphor, oder durch Zusatz von 3 Theilen Brom zu 6 Theilen neutralem schwefligsaurem Natrium, welches mit 1 Theil Wasser übergossen ist.

Zur Darstellung der conc. wässrigen Säure wird am besten 1 Theil amorpher Phosphor mit 15 Theilen Wasser übergossen und allmählich 10 Theile Brom in kleinen Portionen hinzugesetzt. Schliesslich wird erhitzt, umgeschüttelt und abdestillirt. Die concentrirteste Säure geht bei 125—126⁰ über.

Digitized by Google

Eigenschaften. Der Chlorwasserstoffsäure fast in jeder Hinsicht ähnliches Gas von 2,79 spec. Gewicht. Durch starken Druck und niedrige Temperatur (— 70°) zu einer Flüssigkeit condensirbar, die bei noch stärkerer Abkühlung krystallinisch erstarrt. Die wässrige Lösung lässt sich unverändert an der Luft aufbewahren. Die concentrirteste durch Destillation darstellbare Säure hat das spec Gewicht 1,49 bei 14°, sie siedet bei 125—126° und enthält 48 pCt. Bromwasserstoff. In der Kälte absorbirt sie noch viel Bromwasserstoffgas.

Das chemische Verhalten ist vollständig dem der Chlorwasserstoffsäure analog.

Jodwasserstoffsäure.

JH.

Bildung. Wie die Chlor- und Bromwasserstoffsäure, aber nicht durch directe Vereinigung der beiden freien Elemente.

Darstellung. Wie die Bromwasserstoffsäure. Die wässrige Lösung am leichtesten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches Jod suspendirt enthält. So wird eine Säure von 1,56 spec. Gewicht erhalten, welche bei der Destillation zuerst eine sehr verdünnte Säure, dann (bei 127°) eine 57procentige Säure liefert.

Eigenschaften. Farbloses, an der Luft rauchendes Gas von 4,42 spec. Gewicht. Leicht condensirbar (bei 0° unter 4 Atmosphären Druck) und bei — 51° erstarrend. Die stärkste, durch Destillation darstellbare wässrige Säure enthält 57,75 pCt. JH, siedet bei 127° und hat das spec. Gewicht 1,67. Die bei 0° gesättigte Lösung hat das spec. Gewicht 2,0. In reinem Zustande ist die wässrige Lösung farblos, aber in Berührung mit der Luft färbt sie sich in Folge von Oxydation und Abscheidung von Jod rasch roth. — Beim Erhitzen spaltet sich die Jodwasserstoffsäure vollständig in Jod und Wasserstoff, und fast alle oxydirend wirkenden Körper scheiden Jod daraus ab. Sie ist deswegen, namentlich in höherer Temperatur, ein kräftiges Reductionsmittel.

Digitized by Google

Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure).

FlH.

Darstellung. Durch gelindes Erwärmen von Flussspath oder Kryolith mit conc. Schwefelsäure in Gefässen aus Blei oder besser aus Platin.

Eigenschaften. Farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas von sehr stechendem Geruch. Wirkt eingeathmet tödtlich. Sehr beständig. Wird von Wasser in grosser Menge absorbirt. Die concentrirteste wässrige Säure hat das spec. Gewicht 1,06, raucht an der Luft, verliert beim Erwärmen Fluorwasserstoff und hinterlässt eine 36—38procentige Säure von 1,15 spec. Gewicht. Sie wirkt stark ätzend und erzeugt auf der Haut sehr schmerzhafte Wunden. Sie löst die meisten Körper unter Bildung von Fluoriden. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Kieselsäure und kieselsaure Salze, die sie mit Leichtigkeit auflöst unter Bildung von Fluorsilicium oder Verbindungen desselben. Glas wird aus diesem Grunde ebenfalls gelöst und von der gasförmigen Säure stark geätzt. Zum Auffangen und Aufbewahren der Säure und beim Arbeiten mit derselben können nur Gefässe von Platin, Kautschuk oder Gutta-Percha benutzt werden.

c. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Diese sind nur von Chlor, Brom und Jod, aber nicht vom Fluor bekannt. Die Hydroxylverbindungen sind Säuren. Hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften stehen sie in dem entgegengesetzten Verhältniss zu einander, wie die Wasserstoffverbindungen. Die Verbindungen des Jods sind die beständigsten und die des Chlors die unbeständigsten. Das Jod zersetzt die Chlor- und Bromverbindungen, indem es die Elemente in freiem Zustande abscheidet und an deren Stelle tritt. Ebenso wird das Chlor durch Brom deplacirt.

Unterchlorige Säure ClOH. Nur in wässriger Lösung bekannt. Eine solche erhält man am leichtesten, wenn man auf überschüssiges, durch Fällung dargestelltes Quecksilberoxyd unter Wasser Chlor einwirken lässt und von dem abgeschiedenen

Digitized by Google

Quecksilberoxychlorid abgiesst; wenn man in eine Lösung von kohlensaurem Natrium oder in Wasser, welches frisch gefälltes kohlensaures Calcium suspendirt enthält, Chlor einleitet und dann vorsichtig abdestillirt, oder wenn man Unterchlorigsäure-Anhydrid mit Wasser zusammenbringt. — In verdünntem Zustande ist die Lösung farblos, in concentrirtem gelb. Zersetzt sich im Dunkeln langsam, im Lichte rasch unter Bildung von Wasser, Chlor und Chlorsäure. Mit Salzsäure zersetzt sie sich sofort in freies Chlor und Wasser. Wirkt kräftig oxydirend und zerstört die organischen Farbstoffe. Sehr schwache Säure, vermag nicht die Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben. (Ueber Bildung und Verhalten ihrer Salze s. Chlorkalk.)

Unterbromige Säure BrOH. Die wässrige Lösung wird wie die der unterchlorigen Säure erhalten und gleicht dieser sehr. Wenig bekannt.

Vom Jod ist keine analoge Verbindung bekannt.

Unterchlorigsäure-Anhydrid Cl^2O entsteht, wenn man über gefälltes und kurze Zeit auf 300° erhitztes Quecksilberoxyd, welches sich in einer langen, gut abgekühlten Röhre befindet, trocknes Chlorgas leitet und die Dämpfe in einer kalt gehaltenen Vorlage condensirt. — Rothbraune Flüssigkeit. Siedepunct 21°. Der Dampf ist gelb. Höchst unbeständig. Lässt sich kaum einige Stunden aufbewahren, ohne sich in Chlor und Sauerstoff zu zerlegen. Ihr Dampf zersetzt sich bei gelindem Erwärmen und in Berührung mit Kohle unter Explosion. In Wasser leicht löslich unter Bildung von unterchloriger Säure.

Analoge Verbindungen des Broms und Jods sind nicht bekannt.

Chlorige Säure $ClO^2H = Cl.O.OH$. In freiem Zustande nicht bekannt. Ihr *Anhydrid* $Cl^2O^3 = Cl.O.O.O.Cl$ entsteht durch Reduction der Chlorsäure und wird am leichtesten erhalten durch vorsichtiges Erwärmen (nicht über 50—60°) eines Gemenges von 3 Theilen fein zerriebenem Arsenigsäure-Anhydrid, 4 Theilen gepulvertem chlorsaurem Kalium, 12 Theilen Sal-

Digitized by Google

petersäure von 1,33 spec. Gewicht und 4 Theilen Wasser in einem bis zum Hals damit angefüllten Gefäss. Auch durch organische Substanzen lässt sich die Reduction der Chlorsäure bewirken. Eine praktische Methode ist 10 Theile Benzol (s. Grundr. der organ. Chemie) in 100 Theilen Schwefelsäure zu lösen, die Lösung mit 100 Theilen Wasser zu verdünnen, in dieselbe 12 Theile zerriebenes chlorsaures Kalium einzutragen und auf 50^0 zu erwärmen. Das Anhydrid entweicht gasförmig und kann in Gefässen, die auf — 18^0 abgekühlt sind, condensirt werden. — Intensiv rothbraunes, sehr dünnflüssiges Liquidum. Siedepunct zwischen 0^0 und + 8^0. Spec. Gewicht 1,3298. Der Dampf ist grüngelb. Sehr unbeständig. Zersetzt sich äusserst leicht unter heftiger Explosion. Wird von kaltem Wasser zu einer intensiv gelben Flüssigkeit gelöst, welche vielleicht chlorige Säure ClO^2H enthält, aber beim Erwärmen Dämpfe von Anhydrid abgiebt.

Entsprechende Verbindungen vom Brom und Jod sind nicht bekannt.

Chlorsäure $ClO^3H = Cl.O.O.OH$. Nur in wässriger Lösung bekannt. Entsteht bei der freiwilligen Zersetzung der wässrigen Lösungen von unterchloriger Säure oder Chlorigsäure-Anhydrid im Lichte. Ihre Salze entstehen neben Chloriden bei der Einwirkung von Chlor auf die Oxyde oder Hydroxyde vieler Metalle bei Gegenwart von Wasser und durch Zersetzung der unterchlorigsauren Salze am Lichte und in der Wärme (s. chlorsaures Kalium). Eine Lösung der freien Säure wird durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure oder besser des Baryumsalzes mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure erhalten. Sie kann im Vacuum verdunstet werden. Die concentrirteste Lösung, welche so darstellbar ist, hat das spec. Gewicht 1,282, ist farb- und geruchlos und enthält auf 1 Mol. Säure noch ungefähr 7 Mol. Wasser. Beim Versuch, sie im Vacuum noch weiter zu concentriren, tritt Zersetzung in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure ein, ebenso beim Erwärmen auf 40^0. Die conc. Lösung wirkt stark

Digitized by Google

oxydirend und entzündet Phosphor, Alkohol, Papier etc. Mit überschüssiger Salzsäure zersetzt sie sich in Chlor und Wasser. Einbasische Säure.

Beim vorsichtigen Erwärmen ihrer Salze mit conc. Schwefelsäure bilden sich überchlorsaure Salze und ein dunkelgelbes, äusserst explosives, durch starke Abkühlung zu einer rothgelben Flüssigkeit condensirbares Gas *Unterchlorsäure* (*Chlorsäure–Chlorigsäure–Anhydrid*) Cl^2O^4, welches beim Zusammentreffen mit Basen chlorigsaure und chlorsaure Salze giebt.

Bromsäure BrO^3H. Wie die Chlorsäure nur in wässriger Lösung bekannt. Bildet sich wie diese, entsteht aber auch bei der Einwirkung von Brom auf unterchlorige Säure oder Chlorsäure und beim Einleiten von Chlor in wässriges Brom. Die freie Säure wird am leichtesten aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure oder aus dem Silbersalz mit Brom bei Gegenwart von Wasser abgeschieden. Die concentrirteste, durch Verdunsten im Vacuum darstellbare Lösung enthält, ebenso wie die der Chlorsäure, auf 1 Mol. Säure noch 7 Mol. Wasser, Ihr Verhalten ist dem der Chlorsäure fast in jeder Hinsicht gleich.

Jodsäure JO^3H. Entsteht wie die beiden anderen Säuren, aber auch durch Auflösen von Jod in sehr conc. Salpetersäure (von 1,5 spec. Gewicht), durch Einwirkung von Jod auf Brom- oder Chlorsäure und beim Einleiten von Chlor in Wasser, welches Jod suspendirt enthält. Aus ihrer wässrigen Lösung kann sie durch Eindampfen isolirt werden. Am reinsten wird sie durch Auflösen ihres Anhydrids in Wasser und Verdunsten der Lösung erhalten. — Farblose rhombische Krystalle von 4,629 spec. Gewicht. In Wasser leicht löslich. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt sie bei sehr niedriger Temperatur (— 17°) mit $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser in sechsseitigen Tafeln, welche schon bei — 15° wieder schmelzen. Viel beständiger als die Chlor- und Bromsäure. Wird bei 100° nicht verändert, giebt bei 170° aber ein Molecül Wasser ab und geht in ihr Anhydrid über. Ihre wässrige Lösung ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Digitized by Google

Jodsäure-Anhydrid J^2O^5. Lässt sich am leichtesten erhalten durch Auflösen von Jod in höchst conc. Salpetersäure, Eindampfen der Lösung, Wiederauflösen des trocknen gelben Rückstandes in Wasser, abermaliges Eindampfen und längeres Erhitzen des Rückstandes auf 200⁰. — Weisses, krystallinisches Pulver von 4,48 spec. Gewicht. Zerfällt bei 300⁰ in Jod und Sauerstoff. Leicht löslich in Wasser unter Bildung von Jodsäure. Mit trocknem Salzsäuregas zersetzt es sich unter Freiwerden von Wärme in Dreifach-Chlorjod, Chlor und Wasser.

Ueberchlorsäure ClO^4H. Entsteht aus der Chlorsäure beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung. Um sie darzustellen, wird 1 Theil überchlorsaures Kalium (über Bildung und Darstellung s. dieses) mit 4 Theilen conc. Schwefelsäure übergossen und vorsichtig destillirt, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr erstarren. Das krystallinische, noch mit Schwefelsäure stark verunreinigte Destillat wird bei 110⁰ rectificirt und die Destillation unterbrochen, sobald im Retortenhals Krystalle zum Vorschein kommen. Das Destillat ist reine Ueberchlorsäure. — Farblose, höchst ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,782 spec. Gewicht bei 15,5⁰. Erstarrt bei — 35⁰ noch nicht. Zieht aus der Luft sehr begierig Wasser an und löst sich unter Zischen in Wasser. In wässriger Lösung ist sie sehr beständig und wird durch Salzsäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff nicht zersetzt. In wasserfreiem Zustande lässt sie sich nicht aufbewahren, selbst im Dunkeln färbt sie sich nach kurzer Zeit und zersetzt sich nach 8—14 Tagen unter heftiger Explosion. Eine gleiche Zersetzung unter Explosion und Feuererscheinung findet statt, wenn sie auf Kohle, Holz, Papier oder andere organische Substanzen getröpfelt wird. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie sehr schmerzhafte Wunden. — Beim Zusammenbringen mit wenig Wasser liefert sie lange, nadelförmige, an der Luft rauchende und zerfliessende Krystalle $ClO^4H + H^2O$. Diese spalten sich bei 110⁰ in der Weise, dass wasserfreie Ueberchlorsäure überdestillirt und eine dicke, ölige, bei 203⁰ siedende und ohne Zersetzung destillirbare Säure

Digitized by Google

$ClO^4H + 2H^2O$ zurückbleibt. Die letztere Säure bleibt auch zurück, wenn eine wässrige Lösung von Ueberchlorsäure oder Chlorsäure eingedampft wird.

Die wässrige Lösung der Säure fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen der Kaliumsalze schwer lösliches, krystallinisches überchlorsaures Kalium.

Ueberbromsäure BrO^4H. Nur in wässriger Lösung bekannt. Diese wird durch Zusatz von Brom zu einer wässrigen Lösung von Ueberchlorsäure erhalten.

Ueberjodsäure JO^4H. Entsteht, wie die vorige Säure, bei der Einwirkung von Jod auf Ueberchlorsäure. (Ueber die Bildung ihrer Salze s. überjodsaures Natrium und Silber). Zur Darstellung der freien Säure eignet sich am besten das Silbersalz JO^4Ag. Dieses zersetzt sich beim Behandeln mit heissem Wasser in ein unlösliches Salz $J^2O^9Ag^4 + 3H^2O$ (oder $JO^4Ag + AgOH + H^2O$) und in freie Ueberjodsäure, welche aus der Lösung durch Verdunsten isolirt werden kann. — Krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in rhomboëdrischen, in Wasser leicht löslichen Prismen, die neben Schwefelsäure und bei 100° nicht verändert werden und kein Wasser abgeben, bei 130—136° schmelzen, und schon bei dieser Temperatur langsam, bei 200—210° rasch in Wasser, Sauerstoff und Jodsäure-Anhydrid zerfallen.

IV. Gruppe des Schwefels.

Diese Gruppe wird von drei in ihrem chemischen Verhalten ausserordentlich ähnlichen *zweiwerthigen* Elementen: *Schwefel*, *Selen* und *Tellur* gebildet.

1. Schwefel. S.

Atomgewicht 32. Moleculargewicht 64.

Vorkommen. Sehr verbreitet, in freiem Zustande (gediegen) besonders in der Nähe von Vulkanen (Sicilien), in Verbindung mit Metallen (Kiese, Blenden etc.), in Verbindung mit Sauerstoff

Digitized by Google

und Metallen als schwefelsaure Salze und auch in einigen Pflanzen- und Thierstoffen in Verbindung mit Kohlenstoff, Wasserstoff und meistens auch mit Stickstoff.

Gewinnung. Aus den schwefelhaltigen Gesteinen entweder durch Ausschmelzen (Rohschwefel), oder besser durch Destillation aus irdenen oder gusseisernen Gefässen. Seltener durch Destillation von Schwefelkies (FeS^2). Um ihn vollständig zu reinigen, wird er nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt (rectificirt) und der Dampf in einer grossen Kammer verdichtet. So wird er theils als ein sehr fein zertheilter, hellgelber Staub (*Schwefelblumen*), theils in geschmolzenem Zustande als Flüssigkeit erhalten, welche meistens in hölzerne Stangenformen gefüllt und darin erkalten gelassen wird (*Stangenschwefel*).

Eigenschaften. Gelb, bei sehr niedriger Temperatur (—50⁰) fast farblos, sehr spröde, wird beim Reiben electrisch. Dimorph. Der natürliche Schwefel bildet glänzende, gelbe, durchscheinende rhombische Krystalle von 2,07 spec. Gewicht. In derselben Form scheidet er sich aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff ab. Lässt man aber geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so krystallisirt er in langen, bräunlich gelben, durchsichtigen monoklinen Prismen von 1,98 spec. Gewicht, welche beim Aufbewahren rasch, oft schon nach wenigen Stunden hellgelb und undurchsichtig werden, indem sie unter Freiwerden von Wärme in kleine rhombische Krystalle übergehen. In beiden Formen löst er sich leicht in Schwefelkohlenstoff, aber unter gewöhnlichen Verhältnissen scheiden sich daraus nur rhombische Krystalle ab, wenn man indess 2 Theile Schwefel und 1 Theil Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen luftleeren Röhre auf 80⁰ erwärmt und dann die Lösung rasch abkühlt, so scheiden sich anfänglich monokline Prismen ab. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen etwas löslich. Schmilzt bei 111⁰ zu einer dünnen gelben Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen sich dunkler färbt und von 150⁰ an dickflüssig, dann bei fortgesetztem Erhitzen wieder dünnflüssig wird, bei 420⁰ siedet und sich in einen bräunlich gelben Dampf verwandelt. Spec. Gewicht des Dampfes bei 500⁰

Digitized by Google

= 6,65, bei 1000° = 2,2. Wird der bis nahezu auf seinen Siedepunct erhitzte Schwefel rasch abgekühlt, so erstarrt er nicht sofort, sondern verwandelt sich in eine rothbraune, durchsichtige, weiche, knetbare Masse, welche tagelang in diesem Zustande bleiben kann, allmählich aber erhärtet. Wird sie darauf mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so löst sich nur ein Theil davon auf, ein anderer bleibt in amorphem Zustande ungelöst zurück. Dieser *amorphe Schwefel* hat das spec. Gewicht 1,95, ist in allen Lösungsmitteln des krystallinischen Schwefels ganz unlöslich, geht aber durch Erwärmen auf 100° und in Berührung mit verschiedenen Körpern wieder in gewöhnlichen Schwefel über.

Die Schwefelblumen bestehen aus einem Gemenge von krystallinischem, in Schwefelkohlenstoff löslichem, mit amorphem und darin unlöslichem Schwefel.

Der aus wässrigen Lösungen von Schwefelmetallen oder unterschwefligsauren Salzen durch Säuren gefällte Schwefel ist in der Regel schmutzig weiss und in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslich.

Wird zu einer conc. Lösung von Eisenchlorid rasch Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, so scheidet sich Schwefel ab, der im ersten Augenblick tief blau gefärbt ist, aber rasch weisslich wird.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel mit blauer Farbe zu Schwefligsäure-Anhydrid. Er bildet Verbindungen mit fast allen anderen Elementen, mit vielen vereinigt er sich direct, aber in der Regel erst bei höherer Temperatur. Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen heissen *Sulfüre* oder *Sulfide*.

2. Selen. Se.

Atomgewicht 79,4. Moleculargewicht 158,8.

Vorkommen: Selten. Fast nur in Begleitung des Schwefels, sowohl in manchem gediegenem Schwefel, wie besonders in manchen Kiesen. Sehr selten für sich allein in Verbindung mit Metallen (Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber).

Digitized by Google

Darstellung. Am geeignetsten aus Selenschlamm (Absatz in den Bleikammern mancher Schwefelsäurefabriken) oder Selenflugstaub (Absatz in den Kanälen, durch welchen die beim Rösten selenhaltiger Kiese gebildeten Gase entweichen). Man rührt diese mit Wasser zum Brei an, fügt etwas conc. Salpetersäure und darauf Schwefelsäure hinzu (bei Anwendung von Selenschlamm ist der Zusatz von Schwefelsäure überflüssig) und erwärmt unter zeitweiligem Zusatz von conc. Salpetersäure, bis keine Einwirkung mehr bemerkbar ist. Dann wird mit mehr Wasser versetzt, die Salpetersäure durch Abdampfen möglichst entfernt, der Rückstand einige Zeit mit conc. Salzsäure erwärmt, um die vorhandene Selensäure in selenige Säure zu verwandeln, dann in Wasser gelöst, filtrirt, das Selen durch Einleiten von Schwefligsäure-Anhydrid bei gelinder Wärme gefällt und durch Destillation gereinigt. Aus dem Flugstaub kann in der Regel ein grosser Theil des Selens direct durch Destillation gewonnen werden.

Eigenschaften. Kann wie der Schwefel in verschiedenen Zuständen mit etwas verschiedenen physikalischen Eigenschaften erhalten werden. Geschmolzen und rasch abgekühlt erstarrt es zu einer *amorphen*, spröden, schwarzen, in dünnen Schichten roth durchscheinenden, glänzenden Masse von muschligem Bruch und 4,28 spec. Gewicht. Wird es in diesem Zustande auf 97° erwärmt, so geht es unter plötzlicher starker Wärmeentwicklung (die Temperatur kann dabei auf über 200° steigen) in eine *krystallinische*, dunkelgraue, metallisch glänzende Masse von körnigem Bruch und 4,8 spec. Gewicht über. In demselben Zustande erhält man es, wenn man geschmolzenes Selen sehr langsam erkalten lässt. Das aus einer Lösung von seleniger Säure durch reducirende Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur gefällte Selen bildet ein sehr voluminöses, schön rothes Pulver, welches aber beim Erwärmen der Flüssigkeit noch unter 100° sich zu einem schwarzen Kuchen zusammenballt. — Es schmilzt bei 217° und siedet bei ungefähr 700°. Sein Dampf ist röthlich gelb und riecht eigenthümlich, an Rettig erinnernd.

Digitized by Google

An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Entwicklung desselben Geruchs zu Selenigsäure-Anhydrid.

3. Tellur.

Atomgewicht 128. Moleculargewicht 256.

Vorkommen. Sehr selten. Nur in Verbindung mit Metallen (im Schrifterz und Blättertellur mit Blei, Gold, Silber, im Tellurblei mit Blei und Silber, im Tetradymit mit Wismuth verbunden) und in der Regel von Schwefel, zuweilen auch von kleinen Mengen Selen begleitet.

Darstellung. Das Erz wird in Königswasser gelöst, jedoch mit der Vorsicht, dass die Salpetersäure nur vorsichtig und nicht in grossem Ueberschuss zugesetzt wird. Sobald die Masse weiss geworden und alle Salpetersäure durch Erhitzen ausgetrieben ist, wird etwas Schwefelsäure und Weinsäure (um das Blei zu fällen und die Fällung von telluriger Säure zu verhindern) und ungefähr das doppelte Volumen Wasser zugesetzt, darauf filtrirt, aus der Lösung das Gold durch Eisenvitriollösung gefällt, das Filtrat davon auf ein kleines Volumen verdunstet und mit einer Lösung von schwefligsaurem Kalium oder Natrium versetzt. Dadurch wird das Tellur vollständig als ein graues Pulver gefällt, welches unter einer Decke von Chlornatrium und Chlorkalium leicht zum Regulus zusammengeschmolzen werden kann.

Eigenschaften. Silberweiss, von vollständig metallischem Aussehen. Leicht in Rhomboëdern krystallisirend. Spec. Gewicht 6,2578; spröde. Schmelzpunct über 500°, bei hoher Temperatur destillirbar. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blauer Farbe, ohne Geruch, zu Tellurigsäure-Anhydrid.

Digitized by Google

Verbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff.

H^2S.

Vorkommen. Strömt in manchen vulkanischen Gegenden aus der Erde. Ist gelöst in den Schwefelwassern enthalten.

Bildung. Durch directe Vereinigung der beiden Elemente, wenn Wasserstoffgas durch siedenden Schwefel geleitet wird. Beim Leiten von Wasserdämpfen über siedenden Schwefel neben Pentathionsäure, beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100—200°. Bei der Fäulniss und der trocknen Destillation schwefelhaltiger organischer Körper (z. B. bei der Destillation der Steinkohlen). Bei der Zersetzung vieler Schwefelmetalle mit verdünnten Säuren.

Darstellung. Durch Uebergiessen von Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Farbloses, übelriechendes Gas von 1,178 spec. Gewicht. Durch Druck (15 Atmosphären bei 10°) und starke Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbar, die leichter als Wasser ist und bei — 85° krystallinisch erstarrt. Verbrennt angezündet an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäure-Anhydrid und Wasser, bei unzureichendem Luftzutritt zu Wasser unter Abscheidung von Schwefel. Bei Glühhitze zerfällt er in seine Bestandtheile. Wirkt eingeathmet giftig. Wasser absorbirt sein 2—3faches Volumen des Gases und bildet damit eine farblose, den Geruch des Gases besitzende Lösung (*Schwefelwasserstoffwasser*), welche beim Erhitzen alles gelöste Gas abgiebt und sich an der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefässen in Folge der Oxydation des Wasserstoffs unter Schwefelabscheidung zersetzt. Oxydirende Substanzen (Salpetersäure, Chromsäure etc.) zersetzen ihn in derselben Weise. Mit Chlor, Brom oder Jod bildet er die Wasserstoffsäuren dieser Elemente unter Abscheidung von Schwefel (s. Darstellung der Jodwasserstoffsäure S. 36). Kräftiges Reductions-

Digitized by Google

mittel. Die meisten Metalle darin erhitzt verwandeln sich in Schwefelmetalle unter Abscheidung eines dem Volumen des Schwefelwasserstoffs gleichen Volumens Wasserstoffgas. Einige Metalle (z. B. Silber, Kupfer) schwärzen sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber wie es scheint nur bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff. Ueber glühende Metalloxyde geleitet, bildet er Schwefelmetalle und Wasser. Aus den Lösungen von Metallsalzen fällt er Schwefelmetalle, wenn diese in Wasser unlöslich sind und von kalten verdünnten Säuren nicht zersetzt werden.

Wasserstoffsupersulfid $H^2S^2 = HS.SH$. Scheidet sich ab, wenn Kalkhydrat mit Wasser und überschüssigem Schwefel gekocht und die filtrirte, kalte Lösung in conc. Salzsäure gegossen wird. — Gelbes schweres, übelriechendes, in Wasser unlösliches Oel. Enthält fast immer überschüssigen Schwefel gelöst und ist kaum in reinem Zustande darstellbar. Zersetzt sich rasch bei 60—70°, langsam bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Selenwasserstoff H^2Se und **Tellurwasserstoff** H^2Te werden wie der Schwefelwasserstoff durch Uebergiessen von Seleneisen, Tellureisen, Tellurzink etc. mit verdünnter Salzsäure erhalten. Der Selenwasserstoff entsteht auch, wenn Wasserstoffgas über fast zum Sieden erhitztes Selen geleitet wird. — Beide Verbindungen sind gasförmig und gleichen dem Schwefelwasserstoff im Geruch und allen sonstigen Eigenschaften sehr, sind aber noch leichter zersetzbar als dieser.

b. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Es sind drei nach den allgemeinen Formeln M^2Cl^2, MCl^2 und MCl^4 zusammengesetzte Classen von Verbindungen bekannt. Sie entstehen sämmtlich durch directe Vereinigung der Elemente bei gewöhnlicher Temperatur oder gelinder Wärme.

Schwefelchlorür (Halbchlorschwefel) $S^2Cl^2 = Cl.S.S.Cl$. Ueber erwärmten trocknen Schwefel in einer Retorte wird trocknes Chlorgas geleitet, die Operation unterbrochen, bevor

Digitized by Google

aller Schwefel angegriffen ist, das bräunlich gelbe Destillat rectificirt und der bei 138—139° überdestillirende Theil gesondert aufgefangen. — Gelbrothe Flüssigkeit von unangenehmem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch. Spec. Gewicht 1,68. Siedepunct 139°. Löst grosse Mengen von Schwefel auf. Raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Schwefel, Salzsäure und Schwefligsäure-Anhydrid. Wird durch manche Metalle (z. B. von Antimon, Arsen, Zinn, Aluminium, aber nicht von Natrium und Magnesium) zersetzt unter Bildung von Metallchloriden und Abscheidung von Schwefel.

Selenchlorür Se^2Cl^2. Wird wie die vorige Verbindung dargestellt und gleicht dieser vollständig.

Ein Tellurchlorür Te^2Cl^2 ist nicht bekannt.

Schwefelchlorid (Einfach-Chlorschwefel) SCl^2. Wird durch Sättigen des Chlorürs mit Chlorgas bei niedriger Temperatur erhalten. — Dunkelrothe Flüssigkeit, nicht destillirbar; zersetzt sich beim Erwärmen in Schwefelchlorür und Chlorgas. Wird durch Wasser wie das Chlorür zersetzt.

Tellurchlorid $TeCl^2$. Wird durch Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen gepulvertem Tellur und Tellurtetrachlorid erhalten. — Schwarze, leicht schmelzbare, unzersetzt flüchtige Masse. Verhält sich gegen Wasser wie die vorige Verbindung.

Schwefeltetrachlorid SCl^4. Nicht für sich, nur in Verbindung mit anderen Chloriden (z. B. Zinnchlorid, Arsenchlorür, Antimonchlorür, Aluminiumchlorid) bekannt.

Selentetrachlorid $SeCl^4$. Durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Selen oder das Chlorür. Durch Zusammenbringen von 7 Theilen Selenigsäure-Anhydrid mit 13 Theilen Phosphorchlorid, Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxychlorids und nachheriges Erhitzen des Rückstandes, bis alles Tetrachlorid sublimirt ist und der Rückstand nur aus Phosphorsäure-Anhydrid besteht. — Weisse, feste, in Nadeln sublimirende

Digitized by Google

Masse. Zersetzt sich mit Wasser in selenige Säure und Salzsäure.

Tellurtetrachlorid $TeCl^4$. — Wird wie die vorige Verbindung dargestellt. — Weisse, krystallinische, leicht schmelzbare Masse. Wird durch Wasser, besonders durch heisses, leicht zersetzt. Geht mit vielen Metallchloriden krystallisirende Verbindungen ein.

In Brom lösen sich die drei Elemente mit Leichtigkeit unter Bildung von *Bromiden*. Die des Schwefels sind nicht genau bekannt.

Selenbromür Se^2Br^2. Schwarze Flüssigkeit von 3,6 spec. Gewicht.

Selentetrabromid $SeBr^4$. Orangerothes Krystallpulver.

Tellurbromid $TeBr^2$. Schwarze, leicht schmelzbare Krystalle.

Tellurtetrabromid $TeBr^4$. Brandgelbe, krystallinische Masse. Schmelzbar und sublimirbar.

Die *Jodide* sind ausserordentlich leicht zersetzbar und schwer in reinem Zustande und von constanter Zusammensetzung zu erhalten. *Fluoride* sind nicht bekannt.

c. Verbindungen der drei Elemente unter sich.

Schwefel lässt sich mit Selen und Tellur in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Ob auf diese Weise bestimmte chemische Verbindungen entstehen, ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Geringe Mengen von Selen oder Tellur ertheilen dem Schwefel eine rothe Farbe.

Schwefelselen. Aus einer Lösung von seleniger Säure fällt Schwefelwasserstoff einen citronengelben Niederschlag, der wahrscheinlich SeS^2 ist, aber beim Stehen unter der Flüssigkeit langsam, beim Erhitzen rasch roth wird und dann nur noch ein Gemenge der beiden Elemente ist.

Schwefeltellur TeS^2. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von telluriger Säure. — Braunschwarzer

Digitized by Google

Niederschlag, löslich in Alkalisulfiden und damit krystallisirbare Verbindungen bildend.

d. Verbindungen mit Sauerstoff, Hydroxyl etc.

Schweflige Säure SO^3H^2 = HS.O.O.OH oder HO.S.O.OH. In isolirtem Zustande nicht bekannt, weil sie beim Freiwerden aus ihren Salzen sich augenblicklich in ihr Anhydrid und Wasser spaltet. Zweibasische Säure.

Schwefligsäure-Anhydrid SO^2. Wird von manchen Vulcanen ausgestossen. Bildet sich beim Verbrennen von Schwefel und vielen schwefelhaltigen Substanzen an der Luft oder im Sauerstoff, beim Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel, beim Erwärmen von Schwefelsäure mit Metallen, Kohle oder Schwefel, beim Glühen vieler schwefelsaurer Salze. Um es darzustellen, wird conc. Schwefelsäure mit zerschnittenem Kupferblech oder mit Kohle erhitzt. Im letzteren Fall erhält man es aber gemengt mit Kohlensäuregas.

Farbloses, erstickend riechendes und zum Husten reizendes Gas von 2,24 spec. Gewicht. Bei — 18° und durch einen Druck von 2—3 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur condensirbar zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit von 1,49 spec. Gewicht, die bei — 10° siedet und bei — 76° krystallinisch erstarrt. Von kaltem Wasser wird das Gas leicht absorbirt. Die concentrirteste, bei gewöhnlicher Temperatur darstellbare Lösung (*wässrige schweflige Säure*) enthält 9,5 pCt. Anhydrid und hat das spec. Gewicht 1,046. Sie riecht wie das Gas und verliert dieses beim Erwärmen vollständig. Wird Wasser von 0° mit dem Gase gesättigt, so scheiden sich farblose Krystalle $SO^2 + 15 H^2O$ (oder $SO^3H^2 + 14 H^2O$) ab, welche bei 4° unter Entwicklung von Schwefligsäure-Anhydrid schmelzen. — Mit trocknem Sauerstoff verbindet es sich unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht, wohl aber bei Gegenwart von erwärmtem Platinschwamm zu Schwefelsäure-Anhydrid. In wässriger Lösung wird es an der Luft langsam zu Schwefelsäure oxydirt.

Digitized by Google

Chlor, Brom und Jod verwandeln es bei Gegenwart von Wasser ebenfalls in Schwefelsäure und gehen selbst in die Wasserstoffsäuren über.

Die grosse Neigung, durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in Schwefelsäure überzugehen, macht das Anhydrid zu einem kräftigen Reductionsmittel. Aus manchen Metallsalzlösungen scheidet es die Metalle ab, es reducirt die Chromsäure, Eisenoxydsalze etc. Auf Pflanzenfarben wirkt es bleichend. Es verhindert die Fäulniss und Gährung.

Beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 170—180° zersetzt es sich in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure. Wasserstoff im Entstehungszustand (z. B. ein Gemisch von Zink und Schwefelsäure) verwandelt es in Schwefelwasserstoff.

Wird die wässrige Lösung des Anhydrids oder des sauren schwefligsauren Natriums mit Zink unter Abschluss der Luft in Berührung gebracht, so entsteht eine ausserordentlich stark reducirend wirkende Flüssigkeit, welche an der Luft Sauerstoff absorbirt, sich dabei stark erhitzt und, wie es scheint, eine sauerstoffärmere Säure *hydroschweflige Säure* $SO^2H^2 = HS.O.OH$ oder $HO.S.OH$ enthält.

Schwefligsäure-Chlorid (Chlorthionyl) $SOCl^2 = Cl.S.O.Cl$. Entsteht wenn trocknes Schwefligsäure-Anhydrid über Phosphorchlorid geleitet wird (neben Phosphoroxychlorid); beim Erhitzen gleicher Molecüle von trocknem schwefligsaurem Calcium und Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 150°; wenn Unterchlorigsäure-Anhydrid (S. 38) in eine auf — 10° abgekühlte Lösung von Schwefel in Schwefelchlorür geleitet wird. — Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,675 bei 0°. Siedepunct 78. Sinkt in Wasser unter und zersetzt sich damit rasch in Salzsäure und Schwefligsäure-Anhydrid.

Selenige Säure SeO^3H^2. Bildet sich beim Auflösen von Selen in concentrirter Salpetersäure. Wird am leichtesten rein erhalten durch Auflösen ihres Anhydrids in Wasser und Verdunsten

Digitized by Google

der Lösung. — Grosse, farblose und undurchsichtige, säulenförmige Krystalle. In Wasser sehr leicht löslich. Spaltet sich beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser. Wird sehr leicht zu Selen reducirt und färbt sich schon durch Staub aus der Luft röthlich. Schwefligsäure-Anhydrid in ihre mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte Lösung geleitet, reducirt sie bei gelinder Wärme vollständig zu Selen. Ebenso wirken viele Metalle. Sehr starke zweibasische Säure.

Selenigsäure-Anhydrid SeO^2. Entsteht beim Erhitzen von Selen an der Luft oder in Sauerstoff und beim Erhitzen der selenigen Säure. — Lange, vierseitige Prismen. Sublimirt ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf ist gelbgrün. In Wasser leicht löslich unter Bildung von seleniger Säure.

Selenylchlorid $SeOCl^2$. Entsteht durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf Selenigsäure-Anhydrid. — Gelbliche Flüssigkeit. Unter 0^0 krystallinisch. Spec. Gewicht 2,44. Siedepunct 179°,5.

Tellurige Säure TeO^3H^2. Bildet sich beim Auflösen von Tellur in conc. Salpetersäure und scheidet sich beim sofortigen Eingiessen der Lösung in Wasser in Flocken ab. Entsteht auch beim Zusammenbringen von Tellurtetrachlorid mit Wasser. — Weisse, amorphe Masse. Spaltet sich sehr leicht, schon beim Trocknen in der Wärme in Anhydrid und Wasser. In Wasser schwer löslich. Die sauer reagirende Lösung scheidet beim Erwärmen auf 40^0 unter Verschwinden der sauren Reaction Anhydrid ab. In Salzsäure leichter löslich als in Wasser. Aus dieser Lösung fällt Schwefligsäure-Anhydrid das Tellur aus.

Tellurigsäure-Anhydrid TeO^2. Entsteht wie das Selenigsäure-Anhydrid. Scheidet sich ab, wenn man die Lösung von Tellur in Salpetersäure einige Zeit stehen lässt. — Feinkörnige krystallinische Masse oder kleine Octaëder. In Wasser kaum löslich. Färbt sich beim Erhitzen citronengelb, schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und lässt sich unzersetzt destilliren.

Digitized by Google

Schwefelsäure.

$SO^4H^2 = HO.O.S.O.OH.$

Vorkommen. Salze der Schwefelsäure, besonders das Calciumsalz, kommen ausserordentlich verbreitet in der Natur vor.

Bildung. Durch Auflösen von Schwefel in conc. Salpetersäure und durch Oxydation von Schwefligsäure-Anhydrid bei Gegenwart von Wasser.

Gewinnung. Im Grossen durch Oxydation von Schwefligsäure-Anhydrid mittelst Salpetersäure. Das durch Verbrennen von Schwefel oder Kiesen gebildete Schwefligsäure-Anhydrid lässt man in grossen Bleikammern mit Salpetersäure zusammentreffen. Durch Wechselzersetzung entstehen Schwefelsäure und Untersalpetersäure. Die letztere wird durch Einblasen von Luft und Wasserdampf in die Bleikammer sofort wieder in Salpetersäure verwandelt (vergl. Stickoxyd und Untersalpetersäure). Auf diese Weise kann mit einer kleinen Menge Salpetersäure eine grosse Menge von Schwefligsäure-Anhydrid in Schwefelsäure verwandelt werden. Die direct erhaltene Säure, welche gewöhnlich das spec. Gewicht 1,5 hat und ungefähr 60 pCt. Schwefelsäure enthält, wird durch Erhitzen in Bleipfannen oder Platingefässen concentrirt, bis sie das spec. Gewicht 1,83 (einem Gehalt von 92 pCt. Schwefelsäure entsprechend) hat (*rohe Schwefelsäure, englische Schwefelsäure*), oder sie wird vor der Concentration mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt, um fremde Körper, namentlich Arsenverbindungen, auszufällen, dann von dem Bodensatze abgelassen und aus Glas- oder besser aus Platinretorten destillirt.

Eigenschaften. Die durch Einkochen möglichst concentrirte Säure enthält noch 1,5 pCt. Wasser ($SO^4H^2 + {}^1/_{12}\,H^2O$). Aus ihr scheidet sich bei 0° die reine Säure in grossen, prismatischen Krystallen ab, die bei 10°,5 schmelzen, einmal geschmolzen aber grosse Neigung haben, selbst bei weit niedrigerer Temperatur flüssig zu bleiben. Spec. Gewicht 1,854 bei 0°, 1,842 bei 12°. Raucht an der Luft nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber beim Erwärmen auf 30—40°. Beim Erhitzen

Digitized by Google

giebt sie zuerst ungefähr 3 pCt. ihres Gewichtes Schwefelsäure-Anhydrid ab und destillirt dann bei 330°. Die bei dieser Temperatur übergehende Säure enthält 1,5 pCt. Wasser.

Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels von 1,8 spec. Gewicht enthält ungefähr 90 pCt. Säure und bildet ein dickflüssiges Liquidum. Wird sie mit etwas Wasser versetzt und auf 0° abgekühlt, so scheiden sich grosse farblose, prismatische, bei 8°,5 schmelzende Krystalle $SO^4H^2 + H^2O$ ab, die beim Erhitzen Wasser abgeben und in die Säure mit 1,5 pCt. Wasser übergehen.

Die conc. Schwefelsäure zieht mit grösster Begierde Wasser aus der Luft an und erhitzt sich beim Mischen mit Wasser stark. Sie wirkt zerstörend auf die meisten organischen Körper ein. Noch in sehr verdünntem Zustande schmeckt sie stark sauer. Bei Rothglühhitze zerfällt sie in Schwefligsäure-Anhydrid, Wasser und Sauerstoff.

Sehr starke zweibasische Säure. Löst die meisten Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff (bei Anwendung von kalter verdünnter Säure), oder von Schwefligsäure-Anhydrid (bei Anwendung von heisser concentrirter Säure). Zu ihrer Erkennung und quantitativen Bestimmung benutzt man meistens die Unlöslichkeit ihres Baryumsalzes in Wasser und Säuren.

Sulfurylchlorid (Schwefelsäure-Chlorid) $SO^2Cl^2 = Cl.O.S.O.Cl$. Entsteht durch directe Vereinigung von Schwefligsäure-Anhydrid und Chlor, wenn die beiden trocknen Gase im Sonnenlicht zusammentreffen. — Farblose, erstickend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,66. Siedepunct 77°. Zersetzt sich mit Wasser in Schwefelsäure und Salzsäure.

Sulfuryloxychlorid $SO^3HCl = HO.O.S.O.Cl$. Entsteht durch directe Vereinigung von Schwefelsäure-Anhydrid mit trockner Salzsäure; wird am leichtesten (neben Salzsäure und Metaphosphorsäure) durch Destillation eines Gemenges von 3 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. Phosphorchlorid, oder (neben Schwefligsäure-Anhydrid, Salzsäure und Phosphorsäure-Anhydrid) bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Schwefelsäure in der

Digitized by Google

Wärme erhalten. — Farblose, bei 158° siedende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,776 bei 18°. Verhält sich gegen Wasser wie die vorige Verbindung.

Pyroschwefelsäure $S^2O^7H^2 = \begin{matrix} SO^2.OH \\ >O \\ SO^2.OH \end{matrix}$. Entsteht neben Salzsäure durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Schwefelsäure und durch Vereinigung gleicher Molecüle Schwefelsäure-Anhydrid und Schwefelsäure. Von Krystallwasser befreiter Eisenvitriol (SO^4Fe) zerlegt sich beim Erhitzen in Schwefelsäure-Anhydrid, Schwefligsäure-Anhydrid und Eisenoxyd. Durch Auffangen der Dämpfe in wenig Wasser oder in conc. Schwefelsäure wird die sogenannte *rauchende Schwefelsäure* (*Nordhäuser Vitriolöl*), eine an der Luft rauchende, mehr oder weniger gelbbraun gefärbte Flüssigkeit gewonnen. Aus dieser scheiden sich beim Abkühlen Krystalle von Pyroschwefelsäure ab. — Grosse, farblose, durchsichtige Krystalle. Schmelzpunct 35°. Zerfällt beim Erwärmen in Schwefelsäure und Schwefelsäure-Anhydrid. Raucht an der Luft und zieht mit grosser Begierde Wasser an unter Bildung von Schwefelsäure.

Pyroschwefelsäure-Chlorid $S^2O^5Cl^2$. Entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorchlorid auf 2 Mol. Schwefelsäure-Anhydrid bei gelinder Wärme, durch Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid oder rauchender Schwefelsäure auf Schwefelchlorid; durch Erhitzen von Schwefelsäure-Anhydrid mit Kochsalz; durch Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf mehrere organische Chlorverbindungen (Tri- und Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform etc.). — Schwere, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,819. Siedepunct 146°. Zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure und Schwefelsäure, beim Durchleiten durch ein zum schwachen Glühen erhitztes Rohr in Chlor, Schwefelsäure- und Schwefligsäure-Anhydrid.

Schwefelsäure-Anhydrid SO^3. Entsteht durch directe Vereinigung von Schwefligsäure-Anhydrid mit Sauerstoff, wenn die beiden Gase in trocknem Zustande über erwärmten Platin-

Digitized by Google

schwamm geleitet werden und beim Erhitzen vieler schwefelsauren Salze. Lässt sich am leichtesten darstellen durch gelindes Erwärmen von rauchender Schwefelsäure und Auffangen der Dämpfe in einer gut gekühlten und vor Zutritt von Feuchtigkeit geschützten Vorlage. — Lange farblose und durchsichtige Prismen. Schmelzpunct 16⁰. Siedepunct 46⁰. Geht beim Aufbewahren unter 25⁰ allmählich in eine andere, wahrscheinlich polymere Modification über, welche eine aus langen, verfilzten Nadeln bestehende Masse bildet, die bei 50⁰ sich nicht verändert, bei höherer Temperatur aber allmählich wieder in die ursprüngliche Modification übergeht. Stösst an der Luft dicke, weisse Nebel aus. Zieht mit der grössten Begierde Wasser an und verbindet sich beim Eintragen in Wasser damit unter starkem Zischen und heftiger Reaction zu Schwefelsäure. Zerfällt beim Durchleiten durch eine glühende Röhre in Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoff.

Selensäure.

SeO^4H^2.

Darstellung. Nicht aus Selen oder seleniger Säure durch Behandeln mit Salpetersäure. Wird durch Wasser, welches Selen suspendirt oder selenige Säure gelöst enthält, Chlorgas geleitet, so entsteht Selensäure, aber sie lässt sich durch Verdunsten der Lösung nicht gewinnen, weil sie dabei durch die gleichzeitig gebildete Salzsäure wieder in selenige Säure verwandelt wird. Am leichtesten zu erhalten durch Zusatz von so viel Brom zu in Wasser suspendirtem selenigsaurem Silber, bis die Flüssigkeit anfängt, sich bleibend roth zu färben und Verdunsten der filtrirten Lösung. Oder man leitet durch in Wasser suspendirtes selenigsaures Kupfer Chlorgas bis zur Sättigung, neutralisirt darauf mit kohlensaurem Kupfer, fällt mit Alkohol das gebildete selensaure Kupfer und zersetzt dieses in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung wird eingedampft.

Eigenschaften. In ganz wasserfreiem Zustande unbekannt. Die concentrirteste Säure, welche man durch Erhitzen bis auf

Digitized by Google

280^0 erhalten kann, bildet ein dickflüssiges, der conc. Schwefelsäure in jeder Hinsicht ähnliches Liquidum von 2,62 spec. Gewicht und enthält 95—96 pCt. Selensäure. Beim Erhitzen über 280^0 zerfällt sie in Selenigsäure-Anhydrid, Sauerstoff und Wasser. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird sie unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reducirt. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure-Anhydrid wird sie nicht verändert.

Starke zweibasische Säure. Ihre Salze gleichen fast vollständig den schwefelsauren und sind mit diesen isomorph, entwickeln aber beim Erhitzen mit Salzsäure wie die freie Säure Chlor.

Tellursäure.

TeO^4H^2.

Darstellung. Durch Zersetzung ihres Baryumsalzes (welches leicht durch Schmelzen von 5 Theilen Tellurigsäure-Anhydrid mit 3 Theilen Kalihydrat und 7 Theilen chlorsaurem Kalium, Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Chlorbaryum erhalten wird) mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der filtrirten Lösung.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser $TeO^4H^2 + 2H^2O$ in grossen, farblosen monoklinen Säulen, die beim Erhitzen über 100^0 das Krystallwasser verlieren und reine Tellursäure als eine weisse, in der Hitze gelbe, amorphe oder Pseudomorphosen nach der Krystallwasser-Verbindung bildende Masse zurücklassen, welche sich in kaltem Wasser äusserst langsam, in heissem rascher zu einer schwach sauren Flüssigkeit löst.

Tellursäure-Anhydrid TeO^3. Wird durch vorsichtiges Erhitzen von Tellursäure erhalten. — Pomeranzengelbe amorphe Masse. In Wasser unlöslich, in heisser conc. Salzsäure langsam unter Chlorentwicklung und Umwandlung in tellurige Säure löslich. Zerfällt bei schwacher Glühhitze in Tellurigsäure-Anhydrid und Sauerstoff.

Digitized by Google

Unterschweflige Säure (Dithionige Säure) $S^2O^3H^2$ = HO.O.S.O.SH. Nur in Salzen bekannt (über die Bildung derselben s. unterschwefligsaures Natrium). Zerfällt beim Freiwerden aus ihren Salzen sofort in Schwefel, Schwefligsäure-Anhydrid und Wasser. Zweibasisch.

Unterschwefelsäure (Dithionsäure) $S^2O^6H^2$. Eine wässrige Lösung der Säure wird durch Ausfällen ihres Baryumsalzes (s. dieses; über Bildung der Säure siehe unterschwefelsaures Mangan) mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure erhalten. Sie lässt sich im Vacuum oder neben Schwefelsäure nur bis zu einer bestimmten Concentration, spec. Gewicht 1,347, verdunsten. Beim Versuch, ihr noch mehr Wasser zu entziehen, zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefligsäure-Anhydrid. Dieselbe Zersetzung erleidet sie auch beim Kochen in verdünnter Lösung. Zweibasisch.

Trithionsäure $S^3O^6H^2$, **Tetrathionsäure** $S^4O^6H^2$ und **Pentathionsäure** $S^5O^6H^2$ sind in isolirtem Zustande nicht darstellbar. Man kennt nur einige ihrer Salze und die freien Säuren in wässriger Lösung. Salze der *Trithionsäure* entstehen, wenn eine conc. Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium bei 50—60° mit Schwefelblumen digerirt wird, oder wenn Schwefligsäure-Anhydrid in eine conc. Lösung von unterschwefligsauren Salzen eingeleitet wird. Die Salze der *Tetrathionsäure* entstehen neben Metalljodüren bei der Einwirkung von Jod auf die Lösungen der unterschwefligsauren Salze. Die *Pentathionsäure* bildet sich, wenn Schwefligsäure-Anhydrid bei Gegenwart von Wasser mit Schwefelwasserstoff zusammentrifft.

Digitized by Google

V. Gruppe des Stickstoffs.

Diese Gruppe besteht aus den 5 Elementen: *Stickstoff*, *Phosphor*, *Arsen*, *Antimon* und *Wismuth*, welche entweder *drei-* oder *fünfwerthig* sind, vom Wismuth sind jedoch keine Verbindungen genauer bekannt, in denen es als fünfwerthiges Element functionirt.

1. Stickstoff. N.

Atomgewicht 14. Moleculargewicht 28.

Vorkommen. In freiem Zustande, aber gemengt mit Sauerstoff in der atmosphärischen Luft, welche in 100 Gewichtstheilen 77 Gewichtstheile, oder in 100 Volumen 79 Volumen Stickstoff enthält. Ausserdem in zahlreichen Verbindungen: als Ammoniak, Salpetersäure, hauptsächlich aber mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in sehr vielen organischen Körpern.

Darstellung. 1) Aus der Luft durch Wegnahme des Sauerstoffs mittelst oxydirbarer Körper. In ein abgeschlossenes Luftvolumen wird Phosphor oder eine mit Kalihydrat versetzte Lösung von Pyrogallussäure (s. im Grundriss der organ. Chemie) gebracht, oder man leitet Luft in langsamem Strome über glühendes Eisen oder Kupfer. Am leichtesten durch Schütteln von Luft mit Kupferdrehspänen und conc. wässrigem Ammoniak; 2) durch Kochen einer wässrigen Lösung von salpetrigsaurem Ammonium (oder einer mit Salmiak versetzten Lösung von salpetrigsaurem Kalium), wobei Spaltung in Stickstoff und Wasser stattfindet; 3) durch Einleiten von Chlorgas in überschüssiges wässriges Ammoniak.

Eigenschaften. Farbloses und geruchloses, nicht condensirbares Gas von 0,967 spec. Gewicht. Wird von Wasser nur in sehr geringer Menge absorbirt (100 Vol. Wasser absorbiren bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 1,5 Vol. Stickstoff). Nicht brennbar. Brennende Körper verlöschen in ihm augenblicklich. — Verbindet sich in freiem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur mit keinem andern Elemente, bei Glühhitze nur

Digitized by Google

mit wenigen (mit Kohlenstoff bei Gegenwart von Metallen oder durch Kohle reducirbarer Oxyde, mit Bor, Silicium, Titan, Magnesium).

2. Phosphor. P.

Atomgewicht 31. Moleculargewicht 124.

Vorkommen. Fast nur in Verbindung mit Sauerstoff und Metallen als phosphorsaure Salze, besonders als phosphorsaures Calcium im Apatit, Phosphorit, in der Ackererde, den Pflanzenaschen, in den Knochen etc. Ausserdem in Verbindung mit Sauerstoff und organischen Körpern im Gehirn, im Eidotter etc.

Gewinnung. Knochenasche, welche ungefähr 80 pCt. neutrales phosphorsaures Calcium enthält, wird in hölzernen, mit Blei ausgeschlagenen Gefässen mit ungefähr $^2/_3$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure vermischt und durch Einleiten von Wasserdämpfen 24 Stunden unter häufigem Umrühren erhitzt. Dadurch findet Zersetzung des neutralen Calciumsalzes ($(PO^4)^2Ca^3$) in das saure ($(PO^4)^2H^4Ca$) unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Calcium (Gyps) statt. Der entstandene Brei wird mit Wasser ausgelaugt, die wässrige Lösung filtrirt, in Bleipfannen zur Syrupdicke eingedampft, vom abgeschiedenen Gyps abgegossen, dann mit Holzkohlenpulver gemischt ganz zur Trockne verdunstet und der Rückstand bis fast zum Glühen erhitzt. Dabei geht das saure phosphorsaure Calcium unter Abgabe von Wasser in metaphosphorsaures Salz $(PO^3)^2Ca$ über. Die Masse wird dann aus irdenen Retorten destillirt. Unter Entwicklung von Kohlenoxyd entweicht die Hälfte des Phosphors dampfförmig und kann unter Wasser aufgefangen werden, die andere Hälfte bleibt als pyrophosphorsaures Calcium in den Retorten zurück. Um den Phosphor von mit übergerissenen fremden Körpern zu reinigen, wird er entweder unter Wasser von 50° durch Gemsleder hindurchgepresst oder besser mehrmals aus eisernen Retorten destillirt.

Eigenschaften. Existirt in mehreren Modificationen mit ganz verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Der *gewöhnliche Phosphor* ist farblos oder schwach gelblich,

Digitized by Google

durchsichtig, lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur wie Wachs zerschneiden, wird aber in der Kälte hart und spröde. Spec. Gewicht 1,83. Schmelzpunct 44°. Siedepunct 290°. Sein Dampf ist farblos und hat das spec. Gewicht 4,3. Verflüchtigt sich in geringer Menge auch schon bei der Destillation mit Wasser. Unlöslich in Wasser. Beim Aufbewahren darin im zerstreuten Lichte wird er undurchsichtig, auf der Oberfläche krystallinisch und färbt sich gelb. In Alkohol und Aether etwas, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und daraus in grossen Rhombendodekaëdern krystallisirend. Raucht an der Luft, riecht eigenthümlich und leuchtet im Dunkeln. Sehr giftig. Entzündet sich beim Erwärmen an der Luft auf 50°, oft schon beim Liegen an der Luft in Folge der bei der Oxydation frei werdenden Wärme, beim Reiben, beim Zerschneiden etc. Bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff verbrennt er zu Phosphorsäure-Anhydrid, bei unzureichendem Sauerstoff zu Phosphorigsäure-Anhydrid. Verbindet sich mit vielen Elementen direct, häufig unter Feuererscheinung.

Der *rothe Phosphor* entsteht aus dem gewöhnlichen Phosphor allmählich durch den Einfluss des directen Sonnenlichtes oder durch längeres Erwärmen auf 250°; rascher — in wenigen Minuten — durch Erhitzen in luftdicht verschlossenen eisernen Gefässen auf über 300°. Er bildet ein scharlach- oder braunrothes, oft krystallinisches Pulver von 2,1 spec. Gewicht. Verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, leuchtet nicht, schmilzt selbst bei 300° nicht, ist in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslich und wirkt nicht giftig. Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft erst bei 260°, bei welcher Temperatur in offenen Gefässen ein kleiner Theil in gewöhnlichen Phosphor übergeht. Diese Umwandlung erfolgt in einem Strome von Kohlensäure aber selbst weit über 300° nur äusserst langsam. Erhitzt man ihn in einer luftleeren zugeschmolzenen Röhre auf 530° und lässt die Dämpfe in dem oberen nur 440—450° heissen Theil der Röhre sich verdichten, so setzen sich hier mikroskopische nadelförmige, zu Höckern und Warzen vereinigte, schwarze, metallisch glänzende Krystalle ab, die man

Digitized by Google

noch besser erhält, wenn gewöhnlicher Phosphor mit Blei 8—10 Stunden in luftleeren zugeschmolzenen Röhren auf sehr hohe Temperatur erhitzt wird. Nach dem Erkalten ist die Oberfläche des Bleis mit schwarzen metallglänzenden, an der Luft unveränderlichen, blättrigen Krystallen bedeckt, während im Innern des Bleis sich kleine, aber gut ausgebildete schwarzviolette Rhomboëder von 2,34 spec. Gewicht befinden. — Die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in rothen findet bei Gegenwart von kleinen Mengen Jod oder Selen schon bei niedrigerer Temperatur statt.

Von Salpetersäure wird der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt.

3. **Arsen.** As.

Atomgewicht 75. Moleculargewicht 300.

Vorkommen. Gediegen (Kobalt, Scherbenkobalt), in Verbindung mit Schwefel (Realgar, Auripigment), mit Metallen (Speiskobalt, Kupfernickel, Arsenikeisen etc.), mit Schwefel und Metallen (Glanzkobalt, Arsenikkies etc.), mit Sauerstoff als Arsenigsäure-Anhydrid, mit Sauerstoff und Metallen als arsensaure Salze (Kobaltblüthe, Pharmakolit, Mimetesit etc.).

Gewinnung. Durch Erhitzen von Arsenikkies, der dabei in Arsen, welches sich verflüchtigt und in zurückbleibendes Schwefeleisen gespalten wird. Aus Arsenigsäure-Anhydrid durch Erhitzen mit Kohle. Käufliches Arsen (Fliegenstein) lässt sich leicht durch Sublimation reinigen. Besonders schön, mit glänzender metallischer Oberfläche erhält man es durch Erhitzen mit einer kleinen Menge Jod.

Eigenschaften. Ist wie der Phosphor in mehreren Modificationen bekannt. In *amorphem* Zustande bildet es eine schwarze glasglänzende Masse von 4,71 spec. Gewicht, in krystallinischem ein stahlgraues, stark glänzendes Metall von 5,727 spec. Gewicht. Krystallisirt hexagonal in spitzen Rhomboëdern, verflüchtigt sich unter gewöhnlichem Druck, ohne vorher zu schmelzen, unter höherem Druck z. B. in einer zugeschmolzenen Glasröhre ist es schmelzbar. Bei der Sublimation im Wasser-

Digitized by Google

stoffstrom setzt sich der erhitzten Stelle zunächst krystallinisches, weiterhin amorphes Arsen ab. Letzteres entsteht immer, wenn die Dämpfe auf 210—220° abgekühlt werden. Bei 360° geht das amorphe, unter Freiwerden von viel Wärme, in das krystallinische über. Sein Dampf ist citrongelb und hat das spec. Gewicht 10,39. An trockner Luft verändert es sich nicht, an gewöhnlicher feuchter Luft überzieht es sich in Folge von Oxydation mit einer matten schwarzen Schicht. Das amorphe oxydirt sich weniger leicht, als das krystallinische. Beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff verbrennt es unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs zu Arsenigsäure-Anhydrid. Mit den meisten Elementen verbindet es sich direct, zuweilen unter Feuererscheinung.

Salzsäure verändert es nicht, von Salpetersäure wird es zu Arsenigsäure-Anhydrid und Arsensäure, von Königswasser leicht zu Arsensäure oxydirt.

4. **Antimon.** Sb.

Atomgewicht 122.

Vorkommen. Selten gediegen, hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel (Grauspiessglanzerz) und mit Schwefel und Metallen in vielen Mineralien und häufig von Arsen begleitet, seltener mit Sauerstoff verbunden als Antimonoxyd.

Gewinnung. Das natürliche, aus dem Gestein durch Ausschmelzen gewonnene Schwefelantimon wird in gepulvertem Zustande mit Eisen, oder besser mit einem Gemisch von Eisen, schwefelsaurem Natrium und Kohle (auf 100 Theile Schwefelantimon 42 Theile Eisenfeile, 10 Theile wasserfreies schwefelsaures Natrium und $2\frac{1}{2}$ Theile Kohle) zusammengeschmolzen, wobei sich das Antimon unten als Regulus ansammelt. Im Grossen meistens durch Rösten des Schwefelantimons in Flammöfen unter Luftzutritt und Schmelzen des Productes mit Kohle und kohlensaurem Natrium oder mit Weinstein. Das so gewonnene Antimon enthält in der Regel noch Arsen, Blei und andere Metalle in kleiner Menge. Um es davon zu befreien,

Digitized by Google

wird es mehrmals unter Zusatz von etwas Schwefelantimon und zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium und Salpeter umgeschmolzen. Ganz rein erhält man es nur durch Glühen von reinem Antimonoxyd (10 Theile), mit kohlensaurem Natrium (8 Theile) und Kohle (2 Theile).

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes, sprödes Metall von grosskrystallinischer Structur. Krystallisirt in Rhomboëdern. Spec. Gewicht 6,7. Schmelzpunct 430°. Bei Weissglühhitze destillirbar. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich an der Luft nicht, beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt von selbst weiter zu weissem Oxyd.

In Salzsäure unlöslich. Von heisser conc. Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefligsäure-Anhydrid in schwefelsaures Antimon verwandelt. Salpetersäure oxydirt es, ohne es zu lösen, zu Antimonoxyd und antimonsaurem Antimon, von Königswasser wird es als Antimonsäure gelöst.

5. **Wismuth.** Bi.

Atomgewicht 210.

Vorkommen. Nicht sehr verbreitet. Meist gediegen auf Gängen im Granit und Thonschiefer. Selten in Verbindung mit Sauerstoff (Wismuthocher), mit Schwefel (Wismuthglanz), mit Tellur (Tetradymit). In kleiner Menge ist es oft in Arsen und Antimonmineralien enthalten (z. B. im Speiscobalt).

Gewinnung. Durch Ausschmelzen aus der Gangart in geneigt in einem Ofen liegenden gusseisernen Röhren. Vollständig rein durch Erhitzen des Oxyds oder basisch salpetersauren Salzes mit Kohle.

Eigenschaften. Stark glänzendes, sprödes Metall, dem Antimon im Aussehen ausserordentlich ähnlich, unterscheidet sich davon aber durch seinen eigenthümlich röthlichen Schein. Krystallisirt leicht in Rhomboëdern, die sich der Würfelform sehr nähern. Spec. Gewicht 9,8—9,9. Schmelzpunct 264°. Bei sehr hoher Temperatur flüchtig. Verändert sich an der Luft bei

Digitized by Google

gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen verbrennt es zu gelbem Oxyd.

Gegen Salzsäure und conc. Schwefelsäure verhält es sich wie das Antimon, von Salpetersäure und von Königswasser wird es leicht als salpetersaures Salz oder Chlorid gelöst.

Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuths.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Mit Ausnahme des Wismuths sind von allen Elementen dieser Gruppe Wasserstoffverbindungen bekannt. In den normalen Verbindungen ist ein Atom mit drei Wasserstoffatomen verbunden. Kein Element dieser Gruppe verbindet sich in freiem Zustande mit freiem Wasserstoff, die Verbindungen entstehen aber immer, wenn die Elemente im Zustande des Freiwerdens (status nascendi) mit einander in Berührung kommen.

Ammoniak.

NH^3.

Bildung. Durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, z. B. beim Auflösen von manchen Metallen (Zink, Eisen etc.) in Salpetersäure, beim Digeriren von salpetersauren Salzen mit Kalihydrat und Zink, Aluminium etc. Bei der Fäulniss und Verwesung stickstoffhaltiger organischer Körper, beim Erhitzen dieser für sich oder mit Kalihydrat (s. Salmiak und kohlensaures Ammonium). Beim Verdunsten von Wasser an der Luft entstehen kleine Mengen von salpetrigsaurem Ammonium.

Darstellung. Durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Theil Salmiak und 2 Theilen Kalk oder Kalkhydrat, am besten in eisernen Gefässen. Um es zu trocknen, leitet man es über Kalk oder Kalihydrat. Es kann nicht über Wasser, wohl aber über Quecksilber aufgefangen werden.

Eigenschaften. Farbloses Gas von sehr charakteristischem,

Digitized by Google

stechendem Geruch. Spec. Gewicht 0,589. Durch Druck (6—7 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur) und Kälte (bei — 40⁰) zu einer farblosen Flüssigkeit von 0,623 spec. Gewicht condensirbar, die bei — 75⁰ zu einer weissen, durchscheinenden Krystallmasse erstarrt. Reagirt stark alkalisch. An der Luft nicht brennbar, im Sauerstoff lässt es sich entzünden und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme zu Stickstoff und Wasser. Bei starker Glühhitze und beim Durchschlagen electrischer Funken spaltet es sich unter Verdoppelung seines Volumens in Stickstoff und Wasserstoff. Von Wasser wird es in sehr grosser Menge absorbirt. Bei 0⁰ absorbirt Wasser sein 1000faches, bei gewöhnlicher Temperatur sein 600faches Volumen Ammoniakgas. Die wässrige Lösung (*wässriges Ammoniak*, *Salmiakgeist*) besitzt den Geruch des Gases, reagirt stark alkalisch und verliert beim Erhitzen das Gas vollständig. Die bei 0⁰ gesättigte Lösung hat das spec. Gewicht 0,87 und enthält 46—47 pCt. Ammoniak.

Das Ammoniak ist eine starke Base. Es verbindet sich direct mit Säuren zu Salzen, welche die grösste Aehnlichkeit mit den Kaliumsalzen haben (s. über diese: Salze der Alkalimetalle). Kommt es mit den Dämpfen flüchtiger Säuren zusammen, so bilden sich starke Nebel.

Mit Chlorgas entzündet es sich unter Bildung von Salmiak, Salzsäure und Stickstoff. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn Chlorgas in überschüssiges wässriges Ammoniak geleitet wird. Beim Leiten über glühende Metalloxyde zersetzt es sich unter Bildung von Wasser und Stickstoffverbindungen der Metalle oder von freiem Stickstoff und freien Metallen.

Ammonium NH^4. In den Salzen des Ammoniaks wird gewöhnlich ein nicht isolirbarer, den Metallen sich ähnlich verhaltender einwerthiger Atomcomplex NH^4 angenommen, den man *Ammonium* nennt. Eine Verbindung desselben mit Quecksilber, *Ammonium-Amalgam*, erhält man als sehr voluminöse Masse, wenn trockner Salmiak oder wässriges Ammoniak bei Gegenwart von Quecksilber durch den electrischen Strom zer-

Digitized by Google

setzt werden, oder wenn Natriumamalgam in eine concentrirte Salmiaklösung eingetragen wird. Es ist sehr unbeständig und zerfällt rasch in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

Amid NH^2 und **Imid** NH nennt man die nicht isolirbaren Ammoniakreste, welche in manchen Verbindungen angenommen werden können. Ersteres ist *ein*–, letzteres *zweiwerthig*.

Phosphorwasserstoff.

PH^3.

Bildung und Darstellung. Durch gelindes Erwärmen von Phosphor mit conc. Kali- oder Natronlauge oder mit Kalk- oder Barythydrat neben unterphosphorigsauren Salzen der betreffenden Metalle. Durch Erhitzen concentrirter Lösungen von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure, die dabei unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff in Phosphorsäure übergehen. Durch Zersetzung mancher Phosphorverbindungen (z. B. Phosphorcalcium) mit Wasser oder Salzsäure. Rein und frei von beigemengtem Wasserstoff erhält man ihn nur durch Zersetzung von Phosphoniumjodid mit Kalilauge.

Eigenschaften. Farbloses, unangenehm knoblauchartig riechendes Gas von 1,185 spec. Gewicht. Unlöslich in Wasser. Nicht alkalisch reagirend. Giftig. Brennbar, aber in reinem Zustande nicht selbstentzündlich. Das aus Phosphor und den Hydroxyden oder aus Phosphorcalcium mit Wasser bereitete Gas verdankt seine Selbstentzündlichkeit nur der Beimengung von etwas flüssigem Phosphorwasserstoff. Es verliert diese Eigenschaft, wenn man das über Wasser aufgefangene Gas einige Zeit am Lichte stehen lässt, oder mit Kohle und einigen anderen Körpern in Berührung bringt, oder wenn man bei der Bereitung aus Phosphor und Kalilauge der letzteren etwas Alkohol zusetzt. Das reine, nicht selbst entzündliche Gas wird durch die Beimengung einer Spur von salpetriger Säure selbstentzündlich.

Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre und beim Durchschlagen electrischer Funken wird er in seine Elemente

Digitized by Google

zerlegt. Im Chlorgase entzündet er sich. Mit Jod- und Bromwasserstoffsäure und mehreren Metallchloriden (z. B. Zinn-, Titan-, Antimonchlorid) vereinigt er sich zu krystallisirenden, durch Wasser zersetzbaren Verbindungen.

Phosphoniumjodid PH^4J. Bildet sich in kleiner Menge bei der Bereitung von Jodwasserstoffgas (S. 36). Um es darzustellen, fügt man zu einer Lösung von 10 Theilen Phosphor in Schwefelkohlenstoff nach und nach unter guter Abkühlung $17^1/_2$ Theile Jod in kleinen Portionen, destillirt dann den Schwefelkohlenstoff ab, zuletzt in einem Strom von trockner Kohlensäure, verbindet die Retorte mit einer langen, weiten Glasröhre und giesst durch eine Trichterröhre 5 Theile Wasser in kleinen Portionen hinzu. Unter heftiger Reaction entweichen Dämpfe von Phosphoniumjodid und Jodwasserstoff. Schliesslich wird die Retorte zuerst gelinde und nachher zum schwachen Glühen erhitzt. — Farblose, durchsichtige, demantglänzende, quadratische Krystalle. Leicht sublimirbar, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zersetzt sich mit Wasser in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff.

Flüssiger Phosphorwasserstoff PH^2 oder P^2H^4. Ist in dem auf die oben beschriebene Weise dargestellten selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff enthalten und scheidet sich daraus beim Durchleiten durch eine stark abgekühlte Röhre ab. — Farblose Flüssigkeit, in Wasser unlöslich. Entzündet sich in Berührung mit Luft. Zersetzt sich am Lichte allmählich, rasch in Berührung mit Salzsäure und manchen anderen Körpern in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff.

Fester Phosphorwasserstoff P^2H oder P^4H^2. Bildet sich durch Zersetzung der vorigen Verbindung. Wird am leichtesten durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit warmer concentrirter Salzsäure oder durch Einleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas in Salzsäure erhalten. Scheidet sich auch ab, wenn Zweifach-Jodphosphor in heisses Wasser eingetragen wird. — Frisch bereitet ist er ein gelbes flockiges Pulver, wel-

Digitized by Google

ches sich am Lichte dunkler färbt. Lässt sich trocken ohne Zersetzung auf über 100° an der Luft erhitzen, entzündet sich aber bei 200°. Beim Erhitzen in trocknem Kohlensäuregas zerfällt er bei hoher Temperatur in Phosphor und Wasserstoff.

Arsenwasserstoff.

AsH^3.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Arsenigsäure-Anhydrid oder Arsensäure, wenn diese Körper oder ihre Salze in ein Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure eingetragen werden. In reinem Zustande durch Behandeln einer aus gleichen Theilen Zink und Arsenik bereiteten Legirung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.

Eigenschaften. Farbloses, unangenehm riechendes, sehr giftiges Gas von 2,69 spec. Gewicht. Bei — 40° zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbar. In Wasser wenig löslich. Ohne basische Eigenschaften. Verbrennt angezündet mit bläulich weisser Farbe zu Arsenigsäure-Anhydrid und Wasser; wird diese Flamme durch Hineinhalten eines kalten Gegenstandes abgekühlt, so verbrennt nur der Wasserstoff und das Arsen setzt sich als ein schwarzer Anflug (*Arsenflecke*) auf dem Gegenstande ab. Bei schwacher Glühhitze wird er in seine Elemente gespalten; wird er z. B. durch eine an einer Stelle erhitzte Glasröhre geleitet, so setzt sich dicht hinter dieser Stelle glänzendes, schwarzes Arsen (*Arsenspiegel*) ab. Alle oxydirend wirkenden Körper (Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure etc.) zersetzen ihn leicht. Aus Lösungen von salpetersaurem Silber und Goldchlorid scheidet er die Metalle ab und verwandelt sich in Arsenigsäure-Anhydrid, aus Kupfervitriollösung fällt er Arsenikkupfer.

Die leichte Bildungsweise und die Eigenschaften des Arsenwasserstoffs, namentlich sein Verhalten in der Hitze, machen ihn zu einem ausgezeichneten Mittel, um kleine Mengen von Arsen, z. B. bei gerichtlichen Untersuchungen, mit grosser Schärfe zu erkennen und nachzuweisen.

Digitized by Google

Fester Arsenwasserstoff As^2H oder As^4H^2. Bildet sich zugleich mit Arsen, wenn der gasförmige Arsenwasserstoff mit Salpetersäure oder Stickoxyd in Berührung kommt. Wird am leichtesten erhalten durch Behandeln einer gekörnten Legirung von 1 Theil Arsen und 5 Theilen Zink mit Salzsäure. — Voluminöses, rothbraunes, in Wasser unlösliches Pulver. Zerfällt bei 200° in Arsen und Wasserstoff. Verglimmt beim Erhitzen an der Luft mit gelbem Lichte und zersetzt sich mit Chlor, Brom oder Jod unter Feuererscheinung.

Antimonwasserstoff.

SbH^3.

In reinem Zustande, frei von Wasserstoff, nicht darstellbar. Entsteht wie der Arsenwasserstoff; am wenigsten mit Wasserstoff verunreinigt, wird er durch Uebergiessen einer Legirung von 3 Theilen Zink und 2 Theilen Antimon mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. — Farbloses, dem Arsenwasserstoff sehr ähnliches Gas. Verbrennt angezündet mit grünlich weisser Flamme und starkem Rauche zu Antimonoxyd und Wasser. Giebt wie der Arsenwasserstoff Flecken und Spiegel, die sich aber von Arsenflecken und -spiegeln leicht unterscheiden lassen. Die Antimonspiegel lassen sich in der Röhre viel schwieriger verflüchtigen und ändern dabei vorher ihr Aussehen, weil das Antimon vor seiner Verflüchtigung schmilzt; die Antimonflecken werden von unterchlorigsaurem Natrium, worin sich die Arsenflecken leicht lösen, nicht verändert. — Aus einer Lösung von salpetersaurem Silber fällt der Antimonwasserstoff braunes Antimonsilber.

b. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Der Stickstoff verbindet sich nicht in freiem Zustande, sondern nur im Momente des Freiwerdens aus seinen Verbindungen, mit Chlor. Die anderen Elemente dieser Gruppe verbinden sich direct mit den Halogenen, oft unter Feuerscheinung.

Digitized by Google

Chloride.

Vom Phosphor und Antimon sind zwei Chloride, ein Tri- und ein Pentachlorid, von den anderen Elementen nur die Trichloride und vom Wismuth ausserdem noch ein Dichlorid bekannt.

Chlorstickstoff NCl^3. Entsteht neben Salzsäure beim Einleiten von Chlor in eine mässig (auf 30—32⁰) erwärmte Lösung von Salmiak und am positiven Pol bei der Zersetzung einer Salmiaklösung mittelst des electrischen Stromes. — Dunkelgelbe, ölige Flüssigkeit von unangenehmem, zu Thränen reizendem Geruch. Spec. Gewicht 1,6. Siedepunct 70⁰. In Wasser unlöslich. Zersetzt sich beim Erhitzen, in Berührung mit Fett und manchen anderen Körpern (z. B. Phosphor, Arsen, Selen) schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan unter sehr heftiger und gefährlicher Explosion in seine Elemente. Wässriges Ammoniak zersetzt ihn unter Bildung von Salmiak und Stickstoff, deshalb entsteht er nicht beim Einleiten von Chlor in Ammoniak, so lange noch freies Ammoniak vorhanden ist. Auch unter Wasser zersetzt er sich allmählich.

Phosphorchlorür PCl^3. In eine Retorte, auf deren Boden sich etwas trockner Sand und Phosphor befindet, wird trocknes Chlorgas geleitet. Der Phosphor entzündet sich und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme zu Phosphorchlorür, welches in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen und durch Rectification aus dem Wasserbade gereinigt wird. — Farblose, wasserhelle Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,616 bei 0⁰. Siedepunct 78⁰. Raucht an feuchter Luft und zersetzt sich mit Wasser unter Freiwerden von Wärme in Salzsäure und phosphorige Säure, mit Schwefelwasserstoff in Salzsäure und Schwefelphosphor. Gutes Lösungsmittel für Phosphor.

Phosphorchlorid PCl^5. Wird erhalten, wenn man auf die Oberfläche des Chlorürs oder einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff unter guter Abkühlung trocknes Chlorgas leitet, bis keine Absorption mehr stattfindet und im letzteren

Digitized by Google

Falle den Schwefelkohlenstoff im Wasserbade abdestillirt. — Fast farblose, krystallinische Masse. Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, schon bei 100°. Spaltet sich bei höherer Temperatur in Phosphorchlorür und Chlor, die sich bei Temperatur-Erniedrigung wieder vereinigen. Raucht an feuchter Luft und zersetzt sich mit wenig Wasser in Salzsäure und Phosphoroxychlorid, mit überschüssigem Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure. Verbindet sich mit Chlorjod, mit Selentetrachlorid und vielen Metallchloriden zu krystallinischen, durch Wasser zersetzbaren Verbindungen.

Phosphoroxychlorid PCl^3O. Entsteht beim vorsichtigen Mischen von Phosphorchlorid mit wenig Wasser; beim Aufbewahren des Chlorids in schlecht verschlossenen Gefässen; beim Vermischen von 3 Mol. Chlorid mit 1 Mol. Phosphorsäure-Anhydrid; bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die meisten Säuren und sehr viele andere sauerstoffhaltige Körper, wobei die Hydroxylgruppe durch ein Atom Chlor ausgetauscht wird und neben Phosphoroxychlorid Salzsäure entsteht, oder ein nicht als Hydroxyl vorhandenes Sauerstoffatom sich gegen zwei Chloratome austauscht. — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,7 bei 12°. Siedepunct 110°. Raucht an der Luft, zersetzt sich mit kaltem Wasser langsam, mit heissem rasch in Phosphorsäure und Salzsäure.

Phosphorsulfochlorid PCl^3S. Wird erhalten durch Ueberleiten von trocknem Schwefelwasserstoff über Phosphorchlorid, durch Destillation eines Gemenges von Phosphorchlorid mit Dreifach-Schwefelantimon oder anderen Schwefelmetallen, durch Auflösen von Phosphor in abgekühltem Schwefelchlorür. — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,636 bei 20°. Siedepunct 124°. Wird von Wasser langsam in Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt.

Arsenchlorür $AsCl^3$. Wird wie das Phosphorchlorür dargestellt und durch Rectification über etwas Arsen von überschüssigem Chlor befreit. Entsteht auch, wenn über gepulvertes Arsenigsäure-oder Arsensäure-Anhydrid trocknes Salzsäuregas ge-

Digitized by Google

leitet oder ein Gemenge von Arsenigsäure-Anhydrid mit Kochsalz und conc. Schwefelsäure destillirt wird und verflüchtigt sich auch aus einer Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid in wässriger Salzsäure beim Kochen. — Farblose, an der Luft rauchende, höchst giftige Flüssigkeit. Spec. Gew. 2,2 bei 0°. Siedepunct 134°. Löst Phosphor und Schwefel unverändert auf. Mit wenig Wasser zu einer klaren Flüssigkeit mischbar, aus welcher sich nach längerem Stehen kleine Krystalle von *Arsenoxychlorür* AsOCl + H^2O (oder $As(OH)^2Cl$) abscheiden. Durch mehr Wasser wird es unter Abscheidung von Arsenigsäure-Anhydrid zersetzt.

Antimonchlorür $SbCl^3$. Bildet sich, wenn über erwärmtes Antimon langsam Chlor geleitet wird und beim Auflösen von Antimonoxyd oder Dreifach-Schwefelantimon in conc. Salzsäure. Lässt sich am leichtesten darstellen durch Destillation eines innigen Gemenges von 3 Theilen Quecksilberchlorid mit 1 Theil Antimonpulver oder von 7 Theilen Quecksilberchlorid mit 3 Theilen Dreifach-Schwefelantimon, oder durch Destillation der Lösung von Dreifach-Schwefelantimon in conc. Salzsäure. Bei der letzteren Operation geht zuerst Wasser und Salzsäure, später Antimonchlorür über. Sobald das Uebergehende anfängt zu erstarren, wird die Vorlage gewechselt und das zuletzt aufgefangene Product durch mehrmalige Rectification gereinigt. — Farblose, durchscheinende, weiche, blättrig krystallinische Masse. Schmelzpunct 73°. Siedepunct 223°. Verbindet sich mit vielen Metallchloriden zu gut krystallisirenden Verbindungen. Zieht an der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst allmählich. Mit mehr Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und ein Gemenge oder eine Verbindung von Antimonoxychlorür mit Antimonoxyd *Algarothpulver*] $2(SbOCl) + Sb^2O^3$, welches sich als ein weisses krystallinisches Pulver abscheidet. Das reine *Oxychlorür* SbOCl wird durch Erhitzen von 1 Mol. Antimonchlorür mit 1 Mol. absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 160° erhalten und bildet farblose Krystalle, die durch Wasser in Salzsäure und Algarothpulver zerlegt werden.

Digitized by Google

Antimonchlorid $SbCl^5$. Entsteht, wenn über erwärmtes Antimon ein rascher Chlorstrom geleitet oder die vorige Verbindung mit Chlorgas gesättigt wird. — Farblose oder schwach gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Zersetzt sich leicht und bei der Destillation grösstentheils in Antimonchlorür und Chlor. Wirkt deshalb auf viele Körper sehr energisch und in derselben Weise wie freies Chlor ein. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und verwandelt sich damit in eine weisse Krystallmasse. Beim Mischen mit Wasser wird es unter starker Wärmeentwicklung in Antimonsäure und Salzsäure zersetzt.

Wismuthchlorür $BiCl^3$. Wird wie das Antimonchlorür durch Erhitzen von Wismuth im Chlorstrom oder durch Destillation von 1 Theil Wismuth mit 2 Theilen Quecksilberchlorid, oder durch Auflösen von Wismuth in Königswasser, Abdampfen und Destillation des Rückstandes erhalten. — Weisse, leicht schmelzbare und destillirbare Masse. Verbindet sich mit vielen anderen Metallchloriden zu krystallisirenden Verbindungen. Zerfliesst an der Luft und wird durch mehr Wasser vollständig in weisses, krystallinisches, in Wasser ganz unlösliches *Wismuthoxychlorür* $BiOCl$ verwandelt.

Wismuthsubchlorür $BiCl^2$ (oder Bi^2Cl^4). Entsteht durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit metallischem Wismuth oder von 1 Theil sehr fein gepulvertem Wismuth mit 2 Theilen Quecksilberchlorür auf 230—250°. — Schwarze, amorphe Masse. Schwer rein zu erhalten. Zieht begierig Wasser an und zersetzt sich damit. Spaltet sich beim Erhitzen für sich und beim Uebergiessen mit Salzsäure in Wismuthchlorür und Wismuth.

Bromide.

Bromstickstoff NBr^3. Entsteht beim Uebergiessen von Chlorstickstoff mit einer wässrigen Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium. — Dunkelrothes, sehr explosives Oel.

Digitized by Google

Phosphorbromür PBr^3. Zu einer gut abgekühlten Lösung von 1 Theil Phosphor in Schwefelkohlenstoff werden tropfenweise 8 Theile Brom gesetzt, dann der Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand für sich rectificirt. — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 2,9. Siedepunct 175°. Verhält sich wie das Chlorür.

Phosphorbromid PBr^5. Wird wie die vorige Verbindung aus 1 Theil Phosphor und 13 Theilen Brom bereitet. — Gelbe, krystallinische, dem Chlorid sehr ähnliche Masse. Spaltet sich schon bei 100° in Phosphorbromür und Brom.

Phosphorchlorobromid PCl^3Br^2. Durch Mischen gleicher Mol. Phosphorchlorür und Brom bei niedriger Temperatur. — Krystallinische Masse. Nur bei niedriger Temperatur beständig, trennt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Flüssigkeitsschichten.

Phosphoroxybromid PBr^3O. Entsteht wie das Oxychlorid. — Farblose Krystallmasse. Schmelzpunct 45—46°. Siedepunct 195°.

Arsenbromür $AsBr^3$. Farblose Prismen. Schmelzpunct 20—25°. Siedepunct 220°. Zerfliesslich. Verhält sich gegen Wasser wie das Chlorür.

Antimonbromür $SbBr^3$. Farblose krystallinische Masse. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Octaëdern. Schmelzpunct 90°. Siedepunct 275°. Wird durch Wasser wie das Chlorür zersetzt.

Wismuthbromür $BiBr^3$. Schwefelgelbe, bei 200° schmelzende Masse. Aus wasserfreiem Aether in gut ausgebildeten Prismen krystallisirend.

Jodide.

Jodstickstoff. Wird fein zerriebenes Jod mit concentrirtem Ammoniak übergossen oder eine Lösung von Jod in Alkohol oder Königswasser in überschüssiges Ammoniak gegossen, so bilden sich braunschwarze Körper, die äusserst explosiv sind

Digitized by Google

und sich in trocknem Zustande bei der leisesten Berührung unter starkem Knall zersetzen. Die auf verschiedene Weise bereiteten Präparate scheinen nicht ganz gleiche Zusammensetzung zu haben und meistens wasserstoffhaltig (NH^2J oder NHJ^2) zu sein.

Phosphorjodür PJ^3. Wird wie das Bromür dargestellt. — Dunkelrothe, an feuchter Luft zerfliessliche und durch Wasser leicht zersetzbare Krystalle. Schmelzpunct 55°. Nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Phosphorsubjodür (**Zweifach-Jodphosphor**) PJ^2 (oder P^2J^4). Durch allmählichen Zusatz von 41 Theilen Jod zu einer gut abgekühlten Lösung von 5 Theilen Phosphor in Schwefelkohlenstoff und Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus dem Wasserbade. — Orangerothe, abgeplattete Prismen. Schmelzpunct 110°. Wird durch Wasser unter Abscheidung von festem Phosphorwasserstoff und Entwicklung von etwas Phosphorwasserstoffgas in Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure zersetzt.

Arsenjodür AsJ^3. Durch Sublimation eines innigen Gemenges von Arsen und Jod oder durch Erwärmen einer Lösung von Jod in Aether mit überschüssigem Arsenik. — Ziegelrothe, glänzende Blätter.

Antimonjodür SbJ^3. Rothe krystallinische Masse oder, aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, rothe sechsseitige Tafeln. Schmelzbar und sublimirbar. Wird durch Wasser unter Abscheidung eines gelben Oxyjodürs zersetzt. Geht krystallisirende Verbindungen mit anderen Jodüren ein.

Wismuthjodür BiJ^3. Durch Sublimation eines Gemenges von Wismuth oder Schwefelwismuth mit Jod. Weniger rein durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Wismuth mit Jodkalium. — Metallisch glänzende, dunkelgraue, sechsseitige Tafeln. Sublimirbar. Wird von kaltem Wasser kaum, von siedendem in ein rothes Oxyjodür BiOJ zersetzt. Verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure und Metalljodüren zu krystallinischen Verbindungen.

Digitized by Google

Fluoride.

Fluoride des Stickstoffs sind nicht, Fluoride des Phosphors nicht genauer bekannt.

Arsenfluorür $AsFl^3$. Wird durch Destillation eines Gemenges von 1 Theil Fluorcalcium und 1 Theil Arsenigsäure-Anhydrid mit 5 Theilen conc. Schwefelsäure erhalten. — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 2,7. Siedepunct 63°. Wird durch Wasser zersetzt.

Arsenfluorid $AsFl^5$. Nicht für sich, nur in Verbindung mit Fluorkalium bekannt.

Antimonfluorür $SbFl^3$. Durch Eindampfen einer Lösung von Antimonoxyd in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure. — Farblose Prismen oder Schuppen. Zerfliesst an der Luft und scheidet Krystalle von Oxyfluorür ab. Verbindet sich mit den Fluoriden der Alkalimetalle zu krystallisirenden Verbindungen.

Antimonfluorid $SbFl^5$. Durch Abdampfen einer Lösung von Antimonsäure in Fluorwasserstoffsäure im Vacuum. — Gummiartige Masse.

Wismuthfluorür $BiFl^3$. Wird wie das Antimonfluorür dargestellt. — Weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

c. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Stickoxydul (Lustgas) N^2O. Lässt sich nicht durch directe Vereinigung der Elemente erhalten. Entsteht durch Einwirkung reducirender Körper auf die Salpetersäure und salpetrige Säure und tritt zuweilen bei unrichtiger Leitung des Processes in den Bleikammern der Schwefelsäure-Fabriken auf. Wird am leichtesten rein erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium, welche sich dabei in 2 Mol. Stickoxydul und 2 Mol. Wasser spaltet. Wird am besten über Wasser von 30—40° aufgefangen. — Farbloses Gas von schwachem Geruch und süsslichem Geschmack. Spec. Gewicht 1,52. Durch Abkühlung auf — 88° oder durch 30 Atmosphären Druck bei 0° condensirbar zu einer farblosen Flüssigkeit von 0,937 spec.

Digitized by Google

Gewicht, welche bei — 100⁰ und beim Verdunsten an der Luft krystallinisch erstarrt. In Wasser etwas löslich, bei 0⁰ absorbirt 1 Vol. Wasser $1\frac{1}{3}$ Vol., bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{3}{4}$ Vol. des Gases. Zerfällt beim Durchleiten durch eine glühende Röhre in seine Elemente. Brennbare Körper verbrennen darin fast mit demselben Glanze wie im Sauerstoff. Mit Wasserstoff gemengt verpufft es beim Entzünden und beim Durchschlagen eines electrischen Funkens ähnlich wie der Sauerstoff. Erzeugt in kleiner Menge eingeathmet einen aufgeregten, rauschartigen Zustand, wirkt in grösserer Menge schädlich. Verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff.

Von den übrigen Elementen dieser Gruppe sind keine dem Stickoxydul entsprechenden Verbindungen mit Sicherheit bekannt. Vielleicht ist der rothe oder gelbe Körper, welcher sich aus dem Phosphor bildet, wenn er sich unter Wasser, durch welches Sauerstoff geleitet wird, langsam oxydirt, oder wenn man ihn mit Phosphorchlorür übergossen an der Luft stehen lässt, analog zusammengesetzt. Auch der schwarze Anflug, der sich auf dem Arsen an feuchter Luft bildet, ist vielleicht As^2O.

Stickoxyd NO. Entsteht durch Auflösen von Metallen (Kupfer, Blei, Silber etc.) in Salpetersäure, wobei der aus der Säure frei werdende Wasserstoff einen anderen Theil der Säure in Stickoxyd und Wasser zersetzt. Bildet sich ferner beim Einleiten von Schwefligsäure-Anhydrid in heisse verdünnte Salpetersäure und durch Erwärmen von Eisenvitriollösung mit Salpetersäure. Auf die letztere Weise und durch Uebergiessen von Kupfer mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht am leichtesten rein zu erhalten. — Farbloses Gas von 1,039 spec. Gewicht. Nicht condensirbar. In Wasser wenig löslich. Wird von Eisenoxydulsalzen mit dunkelrothbrauner Farbe gelöst, durch Erwärmen aber unverändert aus dieser Lösung wieder ausgetrieben. Unterhält die Verbrennung viel weniger gut als das Stickoxydul. Die meisten brennenden Körper verlöschen darin, nur entzündeter Phosphor brennt weiter. Beim Leiten über manche

Digitized by Google

glühende Metalle (z. B. über Kupfer) giebt es seinen Sauerstoff vollständig ab. Mit Wasserstoff gemengt über glühendes Bimsteinpulver geleitet oder mit Platinschwamm in Berührung gebracht, zersetzt es sich in Wasser und Ammoniak.

Verbindet sich mit Sauerstoff direct zu Untersalpetersäure. Ebenso mit Chlor unter Bildung von zwei Verbindungen: NOCl und $NOCl^2$, welche auch beim Erwärmen von Königswasser entstehen. Beide sind rothgelbe Gase, die sich unter 0^0 zu Flüssigkeiten verdichten und durch Wasser in Salzsäure, Stickoxyd und Salpetersäure zersetzt werden. Die Verbindung NOCl vereinigt sich mit vielen Metallchloriden zu gut krystallisirenden und grösstentheils unzersetzt sublimirbaren Verbindungen. — Mit Brom verbindet sich das Stickoxyd unter — 4^0 zu einer analogen Verbindung NOBr, schwarzbraune Flüssigkeit, welche bei — 2^0 siedet und sich dabei theilweise in Stickoxyd und braunschwarzes bei 46^0 siedendes $NOBr^2$ zersetzt. Wird Stickoxyd bei gewöhnlicher Temperatur in Brom geleitet, bis eine Probe mit Wasser sich vollständig entfärbt, so entsteht eine Verbindung $NOBr^3$ [1]), braune, bei 22°,6 siedende Flüssigkeit von 2,6 spec. Gewicht.

Hydroxylamin $NOH^3 = NH^2.OH$. Entsteht durch directe Vereinigung von Stickoxyd mit Wasserstoff, wenn ersteres durch ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und verdünnter Salzsäure geleitet wird; ebenso wenn salpetrige Säure oder Salpetersäure zu einem solchen Gemisch gesetzt werden. Am leichtesten darstellbar durch Mischen von 12 Theilen Salpetersäure-Aethyläther (s. Grundr. d. organ. Chemie), 40 Theilen granulirtem Zinn, 80—100 CC. conc. Salzsäure und 250—300 CC. Wasser. Die Reaction tritt freiwillig ein und lässt sich durch Umschütteln befördern. Nach Beendigung derselben wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat verdunstet. Es krystallisirt zuerst Salmiak, dann ein Gemisch von diesem mit salzsaurem Hydroxylamin aus. Daraus wird das Hydroxylaminsalz mit siedendem, absolutem Alkohol aus-

1) Dem Phosphoroxybromid S. 76 entsprechend.


Digitized by Google

gezogen und eine Spur von mitaufgelöstem Salmiak durch Platinchlorid ausgefällt. Aus dem Filtrat krystallisirt nach dem Verdunsten reines salzsaures Hydroxylamin. — Die freie Base ist nur in wässriger Lösung bekannt, welche geruchlos ist und stark alkalisch reagirt. Beim Erhitzen derselben verflüchtigt sich ein Theil der Base unzersetzt mit den Wasserdämpfen, der grösste Theil aber zersetzt sich unter Bildung von Ammoniak. Beim Verdunsten hinterlässt die Lösung keinen Rückstand. Sie wirkt reducirend, fällt aus den Lösungen von Silber- und Quecksilbersalzen die Metalle und wird durch Zusatz von conc. Kali- oder Natronlauge zu ihrer Lösung in Stickstoff, Ammoniak und Wasser zersetzt. Einsäurige Base. Liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze. Das *salzsaure Hydroxylamin* $NOH^3.HCl$ krystallisirt aus Wasser in Blättern, aus Alkohol in monoklinen Krystallen, schmilzt bei 151^0 und zersetzt sich dann plötzlich in Stickstoff, Salzsäure, Salmiak und Wasser. Das *schwefelsaure Salz* $(NOH^3)^2H^2SO^4$ bildet grosse farblose monokline Prismen, in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Untersalpetersäure NO^2. Entsteht beim Vermischen von 2 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff und durch Einwirkung mancher leicht oxydirbarer Körper auf die Salpetersäure, z. B. beim Zusammentreffen von Schwefligsäure-Anhydrid mit überschüssiger Salpetersäure. Lässt sich am leichtesten darstellen durch Erhitzen von salpetersaurem Blei, welches dabei in Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt. — Gelbe Flüssigkeit von 1,45 spec. Gewicht, die zwischen 20 und 30^0 siedet und sich in einen rothgelben, unangenehm riechenden Dampf verwandelt, der um so intensiver gefärbt ist, je höher die Temperatur ist. Auch die flüssige Untersalpetersäure ist bei 0^0 nur sehr schwach gefärbt und bei starker Abkühlung erstarrt sie zu einer ganz farblosen, bei ungefähr — 12^0 schmelzenden Krystallmasse. Die Ursache dieser verschiedenen Farbe scheint darin zu liegen, dass die Molecüle, welche bei niedriger Temperatur $= N^2O^4$ sind, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise und um so reichlicher, je höher die Temperatur ist,

Digitized by Google

bei 150^0 vollständig in zwei Molecüle NO^2 spalten. Die rothbraune Farbe scheint nur dem Körper NO^2 eigenthümlich zu sein [1]).

Sie ist keine Säure. Beim Zusammentreffen mit Basen bildet sie salpetersaure und salpetrigsaure Salze. Kaltes Wasser zerlegt sie ebenfalls in salpetrige Säure und Salpetersäure, heisses Wasser in Stickoxyd und Salpetersäure. Sie verhält sich in vieler Hinsicht wie das Chlor und lässt sich, wie dieses, in viele organische Körper an die Stelle des Wasserstoffs einführen (*Nitroverbindungen*).

Die Untersalpetersäure verbindet sich wahrscheinlich direct mit Chlor zu *Nitrylchlorür* NO^2Cl, welches man am leichtesten neben Sauerstoff beim Leiten eines langsamen Chlorstroms über erwärmtes (auf 95—100^0) salpetersaures Silber oder durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salpetersaures Blei oder salpetersaures Silber erhält. — Schwach gelb gefärbte, bei $+ 5^0$ siedende und bei $- 31^0$ noch nicht erstarrende Flüssigkeit, die mit Wasser in Salpetersäure und Salzsäure zerfällt.

Schwefelsäure-Anhydrid absorbirt die Untersalpetersäure unter Bildung einer öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit $NO^2 + SO^3$, die in der Wärme Sauerstoff und Untersalpetersäure entwickelt und in eine weisse krystallinische Masse $N^2O^3 + 2\,SO^3$ übergeht. Die letztere Verbindung entsteht auch beim Zusammentreffen von condensirtem flüssigem Schwefligsäure-Anhydrid mit flüssiger Untersalpetersäure und (neben Schwefligsäure-Anhydrid) bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefelsäure-Anhydrid. — Auch von conc. Schwefelsäure wird die Untersalpetersäure absorbirt unter Bildung einer krystallinischen Verbindung $NO^2H + SO^3$, welche sich zuweilen bei der Schwefelsäurefabrikation in den Bleikammern bildet (*Bleikammerkrystalle*). Von Wasser werden alle diese Verbindungen zersetzt.

---

1) Eine solche partielle Spaltung der Molecüle, welche für jede bestimmte Temperatur und jeden Druck ein bestimmtes Maximum erreicht, hat man Dissociation genannt.



Salpetrige Säure NO^2H. In isolirtem Zustande nicht bekannt. Ihre Salze entstehen beim vorsichtigen Erhitzen mancher salpetersaurer Salze für sich oder mit oxydirbaren Metallen. Eine wässrige, aber gleichzeitig Salpetersäure enthaltende Lösung wird erhalten, wenn man Untersalpetersäure oder die Dämpfe, die beim Erwärmen von Arsenigsäure-Anhydrid oder von Stärke mit Salpetersäure entstehen (wahrscheinlich Gemenge von Untersalpetersäure und Salpetrigsäure-Anhydrid) in kaltes Wasser leitet. Bei gelindem Erwärmen zersetzt sich diese Lösung unter Entwicklung von Stickoxyd. Sie wirkt bald reducirend, bald oxydirend. Aus einer Lösung von Jodkalium macht sie Jod frei und bläut deshalb Jodkalium-haltigen Stärkekleister. Sehr empfindliche Reaction.

Salpetrigsäure-Anhydrid N^2O^3. Entsteht beim Vermischen von 4 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff; durch Einwirkung von trocknem Stickoxyd auf flüssige Untersalpetersäure bei niedriger Temperatur; durch Vermischen von flüssiger Untersalpetersäure bei sehr niedriger Temperatur mit dem halben Gewicht Wasser und Abdestilliren bei 0^0. — Tief indigoblaue Flüssigkeit. Nur unter 0^0 beständig. Zerfällt schon bei 0^0 theilweise in Stickoxyd und Untersalpetersäure. Mit wenig Wasser bei niedriger Temperatur mischbar, wahrscheinlich unter Bildung von salpetriger Säure. Durch viel Wasser und besonders in der Wärme wird es in Stickoxyd und Salpetersäure zersetzt.

Salpetersäure.

$NO^3H = NO^2.OH$.

Bildung und Vorkommen. Aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser, wenn man bei Gegenwart von Wasser anhaltend electrische Funken durch Luft schlagen lässt. Aus Stickoxyd beim Zusammentreffen mit Sauerstoff und Wasser; durch Zersetzung von Untersalpetersäure und salpetriger Säure mit Wasser. Salpetersaure Salze entstehen, wenn stickstoffhaltige organische Körper bei Gegenwart von Luft, Wasser und einer Base faulen oder verwesen, sie sind sehr verbreitet im Erdboden enthalten

Digitized by Google

und kommen in kleiner Menge auch im Brunnenwasser vor (vergl. salpetersaures Kalium und Natrium).

Darstellung. Durch Destillation von gleichen Gewichtstheilen salpetersaurem Kalium und Schwefelsäure, oder von $8\frac{1}{2}$ Theilen salpetersaurem Natrium mit 10 Theilen Schwefelsäure und Durchleiten eines Stromes von trockner Luft oder trockner Kohlensäure durch das erwärmte Destillat, um Untersalpetersäure zu entfernen.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 1,54 spec. Gewicht, die bei — 40⁰ krystallinisch erstarrt. Beginnt bei 86⁰ zu sieden, zerfällt aber bei der Destillation theilweise in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser. Deshalb steigt bei der Destillation der Siedepunct allmählich und es geht schliesslich eine wasserhaltige Säure über. Dieselbe Zersetzung erleidet sie bei gewöhnlicher Temperatur im directen Sonnenlicht und fast vollständig, wenn sie dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet wird. Sie wirkt höchst ätzend. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Bei der Destillation der wässrigen Lösungen geht anfänglich sehr verdünnte Säure über, bis der Rückstand 68 pCt. Salpetersäure enthält. Diese Säure hat das spec. Gewicht 1,414 bei 15⁰ und destillirt ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung bei 120°,5, aber sie scheint keine bestimmte chemische Verbindung zu sein.

Die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure des Handels ist meistens diese 68proc. Säure. Durch Vermischen mit 5 Theilen conc. Schwefelsäure und Destillation lässt sich daraus eine fast wasserfreie Säure bereiten.

Die *rothe rauchende Salpetersäure*, welche durch Destillation von 2 Theilen salpetersaurem Kalium mit 1 Theil Schwefelsäure bereitet wird, ist eine Lösung von Untersalpetersäure in Salpetersäure. Bei der Darstellung wird anfänglich nur die Hälfte des Kaliumsalzes zersetzt; es entsteht saures schwefelsaures Kalium, welches erst bei höherer Temperatur, bei welcher ein grosser Theil der Salpetersäure die obige Zersetzung erleidet, auf die andere Hälfte des salpetersauren Kaliums einwirkt.

Digitized by Google

Die Salpetersäure ist eine starke einbasische Säure. Sie löst die meisten Metalle, wobei der austretende Wasserstoff auf einen anderen Theil der Säure reducirend wirkt und diese je nach der Energie der Einwirkung in Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Stickoxyd, freien Stickstoff, Hydroxylamin oder Ammoniak verwandelt. Ihre Salze, die in Wasser sämmtlich löslich sind, werden beim Glühen zuerst in salpetrigsaure Salze verwandelt und schliesslich ganz, unter Zurücklassung von Metalloxyden oder Metallen, zersetzt. — Sie ist ein kräftiges Oxydationsmittel, entfärbt in Folge von Oxydation die Indigolösung. Wird sie, selbst in sehr verdünntem Zustande, auf eine Lösung von Eisenvitriol in conc. Schwefelsäure geschichtet, so entsteht in Folge der Bildung von Stickoxyd an der Berührungsfläche ein rothbrauner Ring.

Königswasser, eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure, meistens von 1 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Salzsäure, ist das kräftigste Oxydations- und Lösungsmittel. Metalle, welche von Salpetersäure allein nicht angegriffen werden, wie Gold und Platin, lösen sich darin leicht. Das Wirksame des Königswassers ist freies Chlor. Beim Erwärmen entwickelt es Chlor und Chlorverbindungen des Stickoxyds (s. S. 80).

Salpetersäure-Anhydrid $N^2O^5 = O^2N.O.NO^2$. Entsteht, wenn man trocknes Chlor oder den Dampf von Nitrylchlorür über 60° warmes salpetersaures Silber leitet und das Product in einer stark abgekühlten Vorlage auffängt. — Farblose, rhombische Prismen. Schmelzpunct 30°. Siedet bei 47° unter theilweiser Zersetzung. Sehr unbeständig. Verbindet sich mit Wasser unter Freiwerden von Wärme zu Salpetersäure.

Die Verbindungen des *Phosphors* mit Sauerstoff und Hydroxyl sind denen des Stickstoffs nicht vollständig analog. Verbindungen, welche dem Stickoxydul, dem Stickoxyd, der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure entsprechen, sind beim Phosphor nicht bekannt. Andererseits kennt man keine der unterphosphorigen, phosphorigen und Phosphorsäure entsprechenden Stickstoffverbindungen.

Digitized by Google

Unterphosphorige Säure $PO^2H^3 = H^2PO.OH$. Eine wässrige Lösung der Säure wird durch Auflösen von Phosphor in erwärmtem Barytwasser und genaues Ausfällen des Baryums mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Durch Verdunsten, schliesslich im Vacuum, lässt sich das Wasser entfernen. — Farblose, dicke Flüssigkeit. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Zersetzt sich beim Erwärmen für sich oder in concentrirter wässriger Lösung unter Aufschäumen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure. Sehr kräftiges Reductionsmittel, scheidet aus vielen Metallsalzlösungen die Metalle ab, reducirt die Schwefelsäure in der Wärme zu Schwefligsäure-Anhydrid und letzteres sogar zu Schwefel.

Einbasische Säure. Ihre Salze sind fast sämmtlich in Wasser leicht löslich. In Lösung absorbiren sie Sauerstoff aus der Luft und verwandeln sich allmählich in phosphorsaure Salze. Beim Erhitzen gehen sie unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Wasser in pyrophosphorsaure Salze über.

Phosphorige Säure $PO^3H^3 = P(OH)^3$ oder $HPO(OH)^2$. Entsteht zugleich mit Phosphorsäure, wenn Phosphor längere Zeit mit feuchter Luft in Berührung ist. Wird am leichtesten erhalten durch Zersetzung von Phosphorchlorür mit kaltem Wasser und Eindampfen der Lösung, zuletzt im Vacuum. — Farblose, krystallinische Masse. In Wasser sehr leicht löslich. Absorbirt Sauerstoff aus der Luft und verwandelt sich in Phosphorsäure. Bei gelinder Wärme schmilzt sie und zersetzt sich in höherer Temperatur in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure. Kräftiges Reductionsmittel, scheidet aus Lösungen von Silbersalzen bei gelindem Erwärmen metallisches Silber, aus einer Quecksilberchloridlösung Quecksilberchlorür ab. Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure verwandeln sie in wässriger Lösung leicht in Phosphorsäure.

Sie ist wahrscheinlich eine zweibasische Säure. Ihre Salze zersetzen sich beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung in pyrophosphorsaure Salze, zuweilen unter gleichzeitiger Bildung von Phosphormetallen.

Digitized by Google

Phosphorigsäure-Anhydrid P^2O^3. Entsteht, wenn über gelinde erwärmten Phosphor ein langsamer Luftstrom geleitet wird, wobei der Phosphor mit grünlichem Licht verbrennt. — Weisse, pulverige Masse. Zieht mit grosser Begierde Wasser und Sauerstoff aus der Luft an, entzündet sich dabei zuweilen freiwillig und verbrennt zu Phosphorsäure. Löst sich in Wasser unter Bildung von phosphoriger Säure.

Phosphorsäure.

$$PO^4H^3 = PO(OH)^3.$$

Vorkommen. Sehr verbreitet, aber nur als Salze (s. Phosphor S. 61 und phosphorsaures Calcium).

Bildung. Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf den Phosphor bei Gegenwart von Wasser; beim Erhitzen von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure; beim Zersetzen von Phosphorchlorid, Phosphorbromid, Phosphoroxychlorid etc. mit Wasser.

Darstellung. Durch mehrtägiges Digeriren von 3 Theilen Knochenasche oder den im Wesentlichen aus phosphorsaurem Calcium bestehenden Mineralien mit 2 Theilen Schwefelsäure und 10 Theilen Wasser in der Wärme, Abfiltriren vom abgeschiedenen schwefelsauren Calcium, Abdampfen, gelindes Glühen des Rückstandes, Lösen in Wasser, abermaliges Abdampfen, längeres Erhitzen auf 300°, Wiederauflösen in Wasser und Verdunsten. Auf diese Weise sehr schwierig in ganz reinem Zustande zu erhalten. Leichter durch gelindes Erwärmen von 1 Theil Phosphor mit 10—12 Theilen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht bis zur Lösung und Eindampfen der Lösung in einer Platinschale, wobei die Temperatur 150° nicht übersteigen darf. Oder man lässt Phosphor in grossen Ballons, auf deren Boden sich etwas Wasser befindet, verbrennen und behandelt das Product mit etwas Salpetersäure. Ist der angewandte Phosphor arsenhaltig, was beim käuflichen Phosphor häufig der Fall ist, so muss die Phosphorsäure nach dem Verdunsten wieder aufgelöst, das Arsen durch längeres Einleiten von Schwefel-

Digitized by Google

wasserstoff in die erwärmte Lösung gefällt und das Filtrat vom Schwefelarsen wieder verdunstet werden.

Eigenschaften. Harte, durchsichtige, prismatische Krystalle. Geruchlos, von stark saurem Geschmack. Zerfliesst an der Luft rasch zu einer dicken, farblosen Flüssigkeit. Ihre Lösung coagulirt das Eiweiss nicht.

Starke dreibasische Säure. Die meisten ihrer Salze sind in Wasser unlöslich. Die löslichen Salze geben mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag, mit Salmiak, Ammoniak und schwefelsaurem Magnesium einen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium. Alle Salze geben in verdünnten Säuren gelöst mit molybdänsaurem Ammonium einen gelben körnigen Niederschlag (s. Phosphormolybdänsäure).

Pyrophosphorsäure $P^2O^7H^4 = \begin{matrix} PO(OH)^2 \\ >O \\ PO(OH)^2 \end{matrix}$. Entsteht, wenn die Phosphorsäure so lange auf 2—300⁰ erhitzt wird, bis eine mit Ammoniak neutralisirte Probe mit salpetersaurem Silber eine rein weisse Fällung giebt. — Farblose, undurchsichtige, krystallinische Masse. In Wasser leicht löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur geht sie in wässriger Lösung sehr langsam, beim Erhitzen rasch in Phosphorsäure über. Ihre Lösung coagulirt das Eiweiss nicht.

Vierbasische Säure. Ihre Salze entstehen beim Glühen der unterphosphorigsauren, phosphorigsauren und der einfach sauren phosphorsauren Salze. Sie lassen sich mit Wasser ohne Zersetzung kochen, gehen aber beim Kochen mit verdünnten Säuren in phosphorsaure Salze über. Die löslichen Salze geben mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag.

Metaphosphorsäure $PO^3H = PO^2.OH$ [1]). Entsteht beim Erhitzen der Phosphorsäure auf über 400⁰ und beim Auflösen von Phosphorsäure-Anhydrid in kaltem Wasser. Glasartige, durchsichtige Masse (acidum phosphoricum glaciale). Schmilzt beim

---

1) Der Salpetersäure analog zusammengesetzt.

Digitized by Google

Erhitzen und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur unzersetzt. An der Luft zerfliesslich und in Wasser sehr leicht löslich. Ihre Lösung coagulirt das Eiweiss. Geht in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei Siedhitze rasch in Phosphorsäure über.

Einbasische Säure. Ihre Salze entstehen beim Erhitzen der pyrophosphorsauren Salze, die durch Ersetzung von 2 Wasserstoffatomen und der phosphorsauren Salze, die durch Ersetzung von einem Wasserstoffatom durch Metalle entstanden sind. Viele ihrer Salze existiren in ganz verschiedenen, wahrscheinlich polymeren Modificationen (s. metaphosphorsaures Natrium). Bei längerem Kochen mit Wasser gehen die meisten in zweifachsaure phosphorsaure Salze über. Die löslichen Salze geben mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag.

Phosphorsäure-Anhydrid $P^2O^5 = O^2P.O.PO^2$. Wird durch Verbrennen von Phosphor in einem Strom von trockner Luft oder trocknem Sauerstoff erhalten. — Weisse, voluminöse, amorphe Masse. Feuerbeständig. Zieht mit der grössten Begierde Wasser aus der Luft an und zerfliesst. Löst sich in kaltem Wasser unter Zischen als Metaphosphorsäure auf. Wegen seiner grossen Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, entzieht es dasselbe den meisten wasserhaltigen Körpern und wirkt zersetzend auf viele Körper ein, die kein Wasser, aber Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

Die Verbindungen des *Arsen's* zeigen grosse Aehnlichkeit mit denen des Phosphors, jedoch sind Verbindungen, welche der unterphosphorigen und der phosphorigen Säure entsprechen, nicht bekannt.

Arsenige Säure AsO^3H^3. Ist nicht darstellbar. Aus der wässrigen Lösung ihres Anhydrids scheidet sich dieses unverändert wieder aus. Ihre Salze entstehen beim Behandeln des Anhydrids mit Basen. In ihnen functionirt sie als eine schwache dreibasische Säure $As(OH)^3$ oder als einbasische Säure $AsO.OH$. Ihre löslichen Salze geben mit Silberlösung einen gelben, mit

Digitized by Google

Kupferlösung einen grünen Niederschlag. Oxydirende Körper verwandeln sie leicht in arsensaure Salze.

Arsenigsäure-Anhydrid.

$As^2O^3 = OAs.O.AsO.$

Vorkommen. Als Arsenikblüthe im Mineralreich.

Bildung. Beim Verbrennen von Arsen an der Luft oder im Sauerstoff; beim Erwärmen von Arsen mit mässig concentrirter Salpetersäure. Wird im Grossen gewonnen durch Erhitzen (Rösten) natürlich vorkommender Arsenmetalle (namentlich Arsenikkies und Arsenikeisen) an der Luft und Condensation der Dämpfe in grossen gemauerten Behältern (Giftkammern). Durch Umsublimiren in eisernen Gefässen wird es gereinigt.

Eigenschaften. Das im Handel vorkommende bildet gewöhnlich eine farblose, amorphe, glasartige Masse (Arsenikglas) von 3,69 spec. Gewicht, die beim Aufbewahren krystallinisch und in Folge davon undurchsichtig und porzellanartig wird. Dabei erhöht sich ihr spec. Gewicht auf 3,74. Wird das krystallinische Anhydrid längere Zeit auf eine seinem Sublimationspunct nahe Temperatur (ungefähr 200°) erhitzt, so schmilzt es und erstarrt beim Erkalten wieder amorph und glasartig. Lässt sich leicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten und ist dimorph. In regulären Octaëdern und Tetraëdern scheidet es sich bei der Condensation seines Dampfes unter gewöhnlichen Verhältnissen und aus seiner Lösung in Wasser oder Salzsäure ab. In rhombischen Prismen krystallisirt es bisweilen unter nicht genau bekannten Bedingungen in den Canälen der Röstöfen, aus der Lösung von überschüssigem Anhydrid in Kalilauge, aus seiner Lösung in Arsensäure und aus der Lösung von arsenigsaurem Silber in Salpetersäure. — In Wasser schwer löslich, die glasige Modification leichter als die krystallinische, aber bei längerem Kochen mit Wasser geht die krystallinische allmählich in die glasige über. Die Lösung reagirt schwach sauer. In Salzsäure viel leichter löslich als in Wasser. Wird die glasige Modification in heisser Salzsäure gelöst, so scheiden sich beim Erkalten Octaëder ab und die Bildung jedes Krystalles

Digitized by Google

ist von einer im Dunkeln deutlich wahrnehmbaren Lichterscheinung begleitet, welche beim Umkrystallisiren der krystallinischen Modification nicht auftritt. — Es besitzt einen schwachen, unangenehm süsslichen Geschmack und wirkt sehr giftig.

Wasserstoff im Entstehungszustand reducirt es zu Arsenwasserstoff. Beim Leiten seines Dampfes über erhitzte Kohle wird es leicht zu Arsen reducirt. Oxydirende Substanzen verwandeln es bei Gegenwart von Wasser in Arsensäure. Aus seiner Lösung in Salzsäure verflüchtigt sich beim Kochen Arsenchlorür.

Arsensäure.

$AsO^4H^3 = AsO(OH)^3$.

Vorkommen. Nur als Salze (vergl. arsensaures Calcium, Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Blei).

Bildung und Darstellung. Durch Erhitzen von Arsenigsäure-Anhydrid mit conc. Salpetersäure oder Königswasser; beim Durchleiten von Chlor durch Wasser, in welchem Arsenigsäure-Anhydrid suspendirt ist und Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade.

Eigenschaften. Weisse, aus kleinen Nadeln bestehende Masse. Aus ihrer syrupdicken Lösung krystallisirt sie unter 15° allmählich in rhombischen Prismen oder Tafeln $AsO^4H^3 + {}^1/_2 H^2O$, die an feuchter Luft zerfliessen und bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Gegen Wasserstoff im Entstehungszustand verhält sie sich wie das Arsenigsäure-Anhydrid. Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure-Anhydrid reduciren sie zu Arsenigsäure-Anhydrid.

Starke dreibasische, in ihrem Verhalten und in ihren Salzen der Phosphorsäure sehr ähnliche Säure. Die meisten Salze sind mit den analog zusammengesetzten phosphorsauren Salzen isomorph. Ihre löslichen Salze geben mit salpetersaurem Silber einen rothbraunen Niederschlag, mit Ammoniak, Salmiak und schwefelsaurem Magnesium einen krystallinischen, der Phosphorsäure-Verbindung in jeder Hinsicht gleichenden Niederschlag.

Digitized by Google

Wird eine Lösung der Arsensäure eingedampft und die Temperatur dabei zuletzt auf 180° gesteigert, so scheiden sich beim Erkalten harte, glänzende, prismatische Krystalle ab, welche der Pyrophosphorsäure entsprechen und nach der Formel $As^2O^7H^4$ zusammengesetzt sind. Erhitzt man noch stärker, längere Zeit auf 200° und dann vorsichtig auf 206°, so erstarrt der Rückstand zu einer weissen perlmutterglänzenden Masse AsO^3H, welche der Metaphosphorsäure entspricht. Beide Verbindungen unterscheiden sich aber von den analogen Säuren des Phosphors dadurch, dass sie beim Lösen in Wasser sogleich wieder in Arsensäure übergehen. Auch ihre Salze, die auf dieselbe Weise wie die pyro- und metaphosphorsauren erhalten werden können, verwandeln sich beim Lösen in Wasser augenblicklich wieder in arsensaure Salze.

Arsensäure-Anhydrid As^2O^5. Entsteht, wenn Arsensäure bei einer der Glühhitze nahen Temperatur vorsichtig zum Schmelzen erhitzt wird[1]. — Farblose oder weisse glasartige Masse. Wird von kaltem Wasser langsam, von siedendem rasch als Arsensäure gelöst. Zersetzt sich bei starker Glühhitze in Arsenigsäure-Anhydrid und Sauerstoff.

Antimonoxyd (Antimonigsäure-Anhydrid).
Sb^2O^3.

Vorkommen. Bildet rhombisch krystallisirt das Weissspiessglanzerz, in regulären Octaëdern den Senarmontit.

Bildung und Darstellung. Beim Verbrennen von Antimon an der Luft oder im Sauerstoff und beim Erwärmen von Antimon mit mässig concentrirter Salpetersäure. In beiden Fällen entsteht aber gleichzeitig das Oxyd Sb^2O^4. Am leichtesten rein zu erhalten durch Behandeln von Algarothpulver (S. 74) mit einer heissen Lösung von kohlensaurem Natrium.

---

1) Unterschied von der Phosphorsäure, welche durch Erhitzen nicht in Anhydrid verwandelt werden kann.

Digitized by Google

Eigenschaften. Feines krystallinisches Pulver oder glänzende, farblose Krystalle. Dimorph, krystallisirt wie das Arsenigsäure-Anhydrid bald in regulären Octaëdern, bald in rhombischen Prismen, und häufig bilden sich beide Arten von Krystallen gleichzeitig. Wird Antimon in einem langsamen Luftstrom erhitzt, so setzen sich in der Nähe des Metalles nur Prismen, etwas weiter davon Prismen mit Octaëdern und noch weiter nur Octaëder ab. Spec. Gewicht 5,3—5,6. Färbt sich beim Erhitzen gelb und lässt sich bei Luftabschluss leicht schmelzen und unverändert sublimiren. In Wasser ganz unlöslich. Von conc. Salzsäure wird es als Chlorür (S. 74) gelöst. Aus dieser Lösung wird durch Kalilauge oder kohlensaure Alkalien ein weisses amorphes *Hydroxyd* SbO.OH gefällt, welches schon beim Kochen in der Flüssigkeit wieder in Antimonoxyd übergeht. Das Hydroxyd besitzt nur in sehr geringem Grade die Eigenschaften einer Säure und löst sich nur in einem grossen Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge, nicht in Ammoniak auf. Zugleich besitzt es aber auch die Eigenschaften einer schwachen Base und giebt mit starken Säuren unbeständige Salze, in denen entweder ein Wasserstoffatom der Säure durch die einwerthige Gruppe *Antimonyl* SbO oder drei Wasserstoffatome durch ein Atom Antimon ersetzt sind.

Schwefelsaures Antimon $(SO^4)^3Sb^2$. Scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Antimonoxyd oder Algarothpulver in heisser conc. Schwefelsäure ab. — Lange, dünne, vierseitige Prismen. Wird durch Wasser zersetzt und in ein amorphes, allmählich krystallinisch werdendes Salz $SO^4(SbO)^2 + 2\,SbO.OH$ verwandelt. — Wird zum Auflösen des Antimonoxyds eine verdünntere Schwefelsäure (von 1,6 spec. Gewicht) angewandt, so bildet sich ein in Octaëdern krystallisirendes Salz $(SO^4)^2Sb, SbO$. Ist die Schwefelsäure noch verdünnter, so entstehen Gemenge verschiedener Salze, darunter das in kleinen Nadeln krystallisirende *schwefelsaure Antimonyl* $SO^4(SbO)^2 + H^2O$.

Beim Glühen an der Luft und beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure verwandelt sich das Antimonoxyd in ein Oxyd

Digitized by Google

Sb^2O^4 (*antimonsaures Antimonoxyd*), welches auch aus der Antimonsäure bei Glühhitze und neben Antimonoxyd beim Rösten von Dreifach-Schwefelantimon an der Luft entsteht. — Weisses, in der Hitze sich gelb färbendes Pulver von 6,69 spec. Gewicht. Feuerbeständig, weder schmelzbar, noch flüchtig. Bildet keine Salze.

Antimonsäure.

$SbO^3H = SbO^2.OH$.

Darstellung. Durch Erhitzen von Antimon mit überschüssiger, sehr concentrirter Salpetersäure; besser durch Zersetzung ihres Kaliumsalzes (s. antimonsaures Kalium) mit Salpetersäure, wobei sie sich abscheidet.

Eigenschaften. Weisses, in Wasser wenig lösliches Pulver von schwach saurer Reaction. In Salpetersäure unlöslich, in conc. Salzsäure löslich und aus dieser Lösung durch allmählichen Zusatz von Wasser wieder fällbar.

Schwache einbasische Säure. Ihre Salze sind fast sämmtlich in Wasser schwer löslich oder unlöslich.

Eine von der gewöhnlichen Antimonsäure etwas verschiedene Säure, *Metantimonsäure*, welche vielleicht nach der Formel $Sb^2O^7H^4$ zusammengesetzt und der Pyrophosphorsäure ähnlich constituirt ist, scheidet sich als weisses Pulver ab, wenn Antimonchlorid mit Wasser zersetzt wird (s. metantimonsaures Kalium).

Antimonsäure-Anhydrid Sb^2O^5. Entsteht, wenn Antimonsäure oder Metantimonsäure vorsichtig auf eine der Glühhitze nahe Temperatur erhitzt werden. — Blassgelbe, amorphe Masse. In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich. Geht bei Glühhitze unter Abgabe von Sauerstoff in das Oxyd Sb^2O^4 über.

Wismuthoxydul BiO (oder Bi^2O^2). Entsteht, wenn eine gemischte Lösung von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in überschüssige verdünnte Kalilauge gegossen, der Niederschlag unter Abschluss der Luft gewaschen und dann im Kohlensäurestrom erhitzt wird. — Graues, krystallinisches Pulver, verändert sich

Digitized by Google

bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, verwandelt sich aber beim Erhitzen an der Luft unter Verglimmen in Wismuthoxyd. In feuchtem Zustande (als Hydroxyd?) oxydirt es sich auch bei gewöhnlicher Temperatur rasch an der Luft. Säuren zersetzen es in Wismuthoxyd, welches sich als Salz auflöst und in metallisches Wismuth.

Wismuthoxyd Bi^2O^3. Wird erhalten durch Erhitzen von Wismuth an der Luft oder im Sauerstoff; durch Glühen von salpetersaurem Wismuth; durch Erhitzen der mit überschüssiger Kalilauge versetzten Lösung eines Wismuthsalzes, wobei das zuerst gefällte Hydroxyd in Oxyd übergeht. — Gelbes Pulver oder kleine glänzende gelbe Nadeln. Färbt sich beim Erhitzen erst dunkler, schmilzt dann zu einer braunen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse. In Wasser und Lösungen von Basen unlöslich, in Säuren unter Bildung von Salzen löslich.

Wismuthhydroxyd BiO.OH. Entsteht, wenn die Lösung eines Wismuthsalzes in der Kälte mit Kalilauge versetzt und der Niederschlag ausgewaschen und bei 100° getrocknet wird. — Weisse, amorphe, in Wasser unlösliche, in Säuren leicht lösliche Masse. Ohne saure Eigenschaften.

Wismuthsalze.

In den Salzen des Wismuths sind entweder drei Wasserstoffatome der Säuren durch ein Atom Wismuth, oder ein Wasserstoffatom durch die einwerthige Gruppe BiO ersetzt. Sie leiten sich also von den beiden Hydroxyden $Bi(OH)^3$ und BiO.OH ab, z. B. $Bi(O.NO^2)^3$ und $BiO.O.NO^2$. Alle Salze der ersteren Art werden durch Wasser zersetzt und in Salze der zweiten Art verwandelt.

Salpetersaures Wismuth $(NO^3)^3Bi + 5H^2O$. Wird durch Auflösen von Wismuth in concentrirter Salpetersäure erhalten. — Grosse durchsichtige Krystalle. Schmilzt schon bei 73° und verwandelt sich, wenn es längere Zeit auf 80° erhitzt wird, unter Abgabe von Wasser und Salpetersäure, in ein weisses Salz

Digitized by Google

$NO^3(BiO) + \frac{1}{2} H^2O$, welches ohne Zersetzung auf 200° erhitzt werden kann. In wenig Wasser löst sich das neutrale Salz unverändert auf; wird aber diese Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein anfangs käsiger, aber sich bald in kleine Schuppen verwandelnder Niederschlag von der Zusammensetzung $NO^3(BiO) + H^2O$ aus, der bei 110° die Hälfte seines Krystallwassers verliert. Durch fortgesetztes Waschen mit Wasser, namentlich mit heissem, giebt dieses Salz noch mehr Salpetersäure ab und geht schliesslich in ein durch Wasser nicht weiter veränderliches weisses basisches Salz $NO^3(BiO) + BiO.OH$ über, welches auch direct entsteht, wenn das neutrale Salz in viel siedendes Wasser eingetragen wird. Das sogenannte Magisterium Bismuthi ist dieses letztere Salz oder ein Gemenge desselben mit dem vorher beschriebenen.

Schwefelsaures Wismuth $(SO^4)^3Bi^2$. Wird durch Abdampfen einer Lösung von Wismuthoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure erhalten. — Feine nadelförmige Krystalle, die sich ohne Zersetzung auf eine der Glühhitze nahe Temperatur erhitzen lassen. — Ein Salz $(SO^4)^2Bi(BiO) + 3H^2O$ scheidet sich in feinen farblosen Nadeln ab, wenn zu der Lösung von Wismuth in Salpetersäure Schwefelsäure gesetzt wird. Wasser zersetzt es in freie Schwefelsäure und ein weisses pulveriges Salz $SO^4(BiO)^2 + H^2O$.

Phosphorsaures und **arsensaures Wismuth** sind weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Wismuthsäure BiO^3H (?). Beim Einleiten von Chlor in sehr concentrirte Kalilauge, welche Wismuthhydroxyd suspendirt enthält, entsteht ein schweres, rothes, kaliumhaltiges Pulver, welches beim Behandeln mit Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser ein rothes Pulver hinterlässt. — Wenig bekannt, ohne scharf ausgeprägte saure Eigenschaften. Löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung als Wismuthchlorür auf.

Digitized by Google

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefelstickstoff NS. Entsteht bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf die Chloride des Schwefels (S. 48) und auf Chlorthionyl (S. 52). — Gelbes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelkohlenstoff und daraus in durchsichtigen, orangefarbigen Prismen krystallisirend. Sublimirt beim Erhitzen auf 135° in kleinen gelbrothen Krystallen, schmilzt bei 158° und zersetzt sich bei 160° unter Verpuffung in seine Elemente. Wird durch Wasser und Alkalien in Ammoniak, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze zersetzt.

Selenstickstoff NSe. Durch Leiten von trocknem Ammoniakgas über erhitztes Selentetrachlorid (S. 49). — Orangegelbes, sehr explosives Pulver. Wird durch Wasser bei 150—160° in Ammoniak, Selen und selenige Säure zersetzt. Enthält vielleicht ausser Selen und Stickstoff noch Wasserstoff.

Schwefelphosphor und **Selenphosphor.** Der Phosphor verbindet sich mit Schwefel und Selen in sehr verschiedenen Verhältnissen. Die zahlreichen Verbindungen werden durch directe Vereinigung der Elemente dargestellt, indem man diese in dem durch die Formel gegebenen Verhältniss unter Wasser oder in einer Kohlensäure-Atmosphäre zusammenbringt. Bei der Darstellung der Verbindungen mit niedrigerem Schwefelgehalt kann gewöhnlicher Phosphor angewandt und unter Wasser operirt werden (die Verbindung P^4S bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Verbindung P^2S bei gelindem Erwärmen), bei denjenigen mit höherem Schwefelgehalt findet aber, wenn gewöhnlicher Phosphor angewandt wird, die Vereinigung der Elemente unter sehr heftiger und gefährlicher Explosion statt, weshalb hier die Anwendung von rothem Phosphor vorzuziehen ist. Das Gemenge wird dann im Kohlensäurestrom erhitzt. — Mit Selen verbindet sich der Phosphor erst über 100°. Es wird deshalb das Gemenge der beiden Körper immer im Kohlensäurestrom erhitzt. Besser bekannt sind die folgenden Verbindungen:

Digitized by Google

P^4S (Halbschwefelphosphor). Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit. Unter 0° krystallinisch. Im Wasserstoffstrom destillirbar. Raucht an der Luft und entzündet sich leicht. Lässt sich unter luftfreiem Wasser unverändert aufbewahren.

P^4Se. Dunkelgelbe, ölige Flüssigkeit von widrigem Geruch. Erstarrt bei — 12°. Entzündet sich an der Luft.

P^2S. Hellgelbe, dicke Flüssigkeit von widrigem Geruch. Bei 0° noch flüssig, bei niedrigerer Temperatur krystallinisch erstarrend. Im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom destillirbar. Entzündet sich an der Luft bei gelindem Erwärmen.

P^2Se. Fest, hellroth, sublimirbar. Lässt sich an trockner Luft aufbewahren.

Beide Verbindungen verhalten sich wie die Anhydride von Säuren PSH und PSeH. Sie verbinden sich beim Erwärmen mit trocknen Schwefel- oder Selenmetallen direct damit zu Salzen dieser Säuren, die durch Wasser zersetzt werden.

P^4S^3. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff, worin es leicht löslich ist, in gelben rhombischen Prismen. Schmilzt bei 142° und sublimirt im Kohlensäurestrom bei 260° in regulären Krystallen. Verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und im Wasser nicht, entzündet sich aber beim Erwärmen auf 100°.

P^2S^3. Weisse oder graugelbe, krystallinische Masse, in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Schmilzt bei 290°. Sublimirbar. Zersetzt sich an feuchter Luft und mit Wasser in Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure. Verhält sich wie das Anhydrid einer Säure PS^3H^3 und verbindet sich mit Schwefelmetallen direct zu Salzen dieser Säure.

P^2Se^3. Feste, dunkelrubinrothe, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse, die sich genau wie die Schwefelverbindung verhält.

Digitized by Google

P^2S^5. Hellgelbe, krystallinische, in Schwefelkohlenstoff lösliche Masse. Schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit, die über 500° siedet und unzersetzt destillirbar ist. Zersetzt sich mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. Verbindet sich mit Schwefelmetallen zu Salzen, die den phosphorsauren und pyrophosphorsauren Salzen entsprechen. — Aehnliche Salze, welche gleichzeitig Schwefel und Sauerstoff enthalten und als Salze einer Säure $PS(OH)^3$ (*Thiophosphorsäure*) angesehen werden können, entstehen beim Erwärmen von Phosphorsulfochlorid (S. 73) mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge. Sie sind wenig beständig und aus ihnen lässt sich die Säure nicht isoliren, weil sie sich im Momente des Freiwerdens mit Wasser in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

P^2Se^5. Dunkelrothbraune, glasige, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse.

Zweifach-Schwefelarsen (*Realgar*, *Sandarach*) AsS oder As^2S^2 kommt in der Natur vor und wird künstlich durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in dem durch die Formel gegebenen Verhältniss oder durch Destillation eines Gemenges von Arsenikkies und Schwefelkies erhalten. — Das natürliche bildet rubinrothe, monokline Prismen von 3,54 spec. Gewicht, das künstliche eine dunkelrothe, krystallinische Masse. Leicht schmelzbar.

Dreifach-Schwefelarsen (*Auripigment*, *Operment*, *Rauschgelb*) As^2S^3. Kommt natürlich vor. Lässt sich leicht darstellen durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel oder durch Fällen einer mit etwas Säure versetzten Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid mit Schwefelwasserstoff. Aus einer Lösung von Arsensäure fällt Schwefelwasserstoff dieselbe Verbindung, aber gemengt mit Schwefel. — Das natürliche bildet entweder goldgelbe glänzende Blättchen oder rhombische Prismen oder nierenförmige getropfte Massen von 3,4—3,5 spec. Gewicht. Durch Fällung bereitet bildet es ein citrongelbes Pulver, welches leicht zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt, die glasartig erstarrt.

Digitized by Google

Lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Verbindet sich mit Schwefelmetallen zu Salzen, die den arsenigsauren analog sind, löst sich deshalb mit Leichtigkeit in Schwefelalkalien. Auch in den Hydroxyden und kohlensauren Salzen der Alkalimetalle, in Ammoniak und kohlensaurem Ammonium ist es leicht löslich. Aus diesen Lösungen wird es durch Säuren wieder gefällt. Von Salzsäure, selbst von heisser concentrirter, wird es nicht verändert, Salpetersäure oxydirt es zu Arsenigsäure-Anhydrid und Arsensäure.

Dreifach-Schwefelantimon Sb^2S^3. Bildet das wichtigste Antimonmineral, *Grauspiessglanzerz*, und lässt sich künstlich wie das Dreifach-Schwefelarsen darstellen. — Das natürliche bildet dunkelgraue, weiche strahlig krystallinische Massen oder säulenförmige, vertical gestreifte, rhombische Krystalle von 4,7 spec. Gewicht. Das durch Fällung bereitete ist ein lebhaft rothes, amorphes Pulver, leicht schmelzbar, beim langsamen Erkalten krystallinisch, beim raschen amorph erstarrend. Sublimirbar. Verhält sich wie das Dreifach-Schwefelarsen, ist aber in kohlensaurem Ammonium nicht löslich und wird von conc. Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff als Antimonchlorür gelöst.

Eine Schwefel und Sauerstoff enthaltende Verbindung, *Antimonoxysulfid* Sb^2S^2O, kommt an einigen Orten natürlich in kirschrothen, nadelförmigen, meist büschelig gruppirten Krystallen (*Rothspiessglanzerz*) vor. Der als schön rother Farbstoff benutzte *Antimonzinnober*, welcher entsteht, wenn eine Lösung von Antimonchlorür oder Brechweinstein (s. Grundriss der organ. Chemie bei Weinsäure) mit unterschwefligsaurem Natrium versetzt und langsam auf 80—90° erhitzt wird, scheint dieselbe Verbindung zu sein. Auch das *Spiessglanzglas*, eine dunkelrothe glasige Masse, welche durch Schmelzen von unvollständig geröstetem Dreifach-Schwefelantimon bereitet wird, enthält vielleicht dieselbe Verbindung.

Der officinelle *Kermes minerale*, welcher sich abscheidet, wenn fein geschlämmtes Dreifach-Schwefelantimon mit einer



Digitized by Google

Lösung von kohlensaurem Natrium gekocht, die Flüssigkeit siedend heiss filtrirt und dann erkalten gelassen wird, ist kein Oxysulfid, sondern ein Gemenge von amorphem Dreifach-Schwefelantimon mit krystallisirtem Antimonoxyd.

Dreifach-Selenantimon Sb^2Se^3. Wird durch Zusammenschmelzen der Elemente erhalten. — Bleigraue, metallisch glänzende, strahlig krystallinische Masse.

Dreifach-Schwefelwismuth Bi^2S^3. Kommt natürlich vor (*Wismuthglanz*) und wird künstlich wie die Arsen- und Antimonverbindung dargestellt. Das natürliche bildet nadelförmige, rhombische Krystalle oder hell bleigraue bis zinnweisse Massen von blättriger oder strahliger Textur und 6,4 spec. Gewicht. Mit denselben Eigenschaften wird es durch Zusammenschmelzen der Elemente erhalten. Das durch Fällung mit Schwefelwasserstoff dargestellte ist ein schwarzes Pulver. Unlöslich in Schwefelalkalien. Verbindet sich aber bei Glühhitze mit diesen und anderen Schwefelmetallen. Löslich in conc. heisser Salzsäure und in Salpetersäure.

Dreifach-Selenwismuth Bi^2Se^3. Graue, metallglänzende Masse.

Dreifach-Tellurwismuth Bi^2Te^3. Kommt als sehr seltenes Mineral, *Tetradymit*, in bleigrauen, rhomboëdrischen Krystallen vor. Selten rein, in der Regel ist ein Theil des Tellurs durch Schwefel ersetzt.

Fünffach-Schwefelarsen As^2S^5. Wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zu einer Lösung von Kalium- oder Natriumsulfarseniat (s. bei Schwefelkalium) als Niederschlag erhalten. Hellgelbes Pulver. Ist als das Anhydrid einer der Arsensäure entsprechenden, für sich nicht isolirbaren Säure AsS^4H^3 aufzufassen. Es löst sich mit Leichtigkeit in Lösungen von Schwefelmetallen unter Bildung der Salze dieser Säure, aus denen es durch Salzsäure oder Schwefelsäure wieder abgeschieden wird. Gegen conc. Salzsäure und Salpetersäure verhält es sich wie das Dreifach-Schwefelarsen.

Digitized by Google

Fünffach-Schwefelantimon (*Goldschwefel, Sulphur auratum*) Sb^2S^5. Scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Antimonsäure in Salzsäure ab. Wird am leichtesten, wie die vorige Verbindung, aus Natriumsulfantimoniat erhalten. — Dunkel orangefarbiges Pulver. Zerfällt beim Erhitzen in Dreifach-Schwefelantimon und Schwefel. Verhält sich gegen Schwefelmetalle wie die Arsenverbindung. Von conc. heisser Salzsäure wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel als Antimonchlorür gelöst.

Fünffach-Selenantimon Sb^2Se^5. Wird wie die Schwefelverbindung dargestellt. — Braunes Pulver.

Analoge Wismuthverbindungen sind nicht bekannt.

e. Verbindungen unter sich.

Bestimmte chemische Verbindungen, die nur durch eine Vereinigung der Elemente dieser Gruppe unter sich entstanden sind, kennt man nicht, wohl aber eine Anzahl von Phosphorstickstoffverbindungen, welche gleichzeitig andere Elemente enthalten.

Phospham (Phosphorstickstoff) PN^2H. Bleibt zurück, wenn man Ammoniakgas auf Phosphorchlorid einwirken lässt und das Product im Kohlensäurestrom stark erhitzt. Entsteht ferner, wenn die Dämpfe von Phosphorchlorür oder -chlorid über erhitzten Salmiak geleitet werden oder wenn ein Gemisch von Fünffach-Schwefelphosphor und Salmiak erhitzt wird. — Weisses, lockeres Pulver, unlöslich in Wasser, wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht verändert. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt es in Ammoniak und phosphorsaures Kalium.

Chlorphosphorstickstoff $PNCl^2$ oder $P^3N^3Cl^6$ [1]. Wird in geringer Menge erhalten, wenn das Product der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorchlorid mit wasserfreiem Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet wird, oder wenn das Product direct mit Wasser destillirt wird, wobei es sich mit

---

1) Die letztere Formel ergiebt sich aus dem spec. Gewicht des Dampfes, welches = 12,21 gefunden ist.

Digitized by Google

den Wasserdämpfen verflüchtigt. Ebenfalls in kleiner Menge sublimirt es, wenn ein Gemisch von 1 Theil Phosphorchlorid und 2 Theilen Salmiak erhitzt wird. — Krystallisirt aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in farblosen, rhombischen Prismen oder Tafeln von 1,98 spec. Gewicht. Schmelzpunct 114°. Siedepunct 250—260°. Unlöslich in Wasser.

Phosphyldichloramid $POCl^2 . NH^2$, **Phosphylchlordiamid** $POCl(NH^2)^2$ und **Phosphyltriamid** $PO(NH^2)^3$ entstehen neben einander, wenn Phosphoroxychlorid (S. 73) mit trocknem Ammoniak gesättigt wird. Von ihnen lässt sich jedoch nur die letztere Verbindung in isolirtem Zustande erhalten, dadurch dass die, schliesslich unter zeitweiligem Zerstossen und Erwärmen, mit Ammoniakgas vollständig gesättigte Masse mit Wasser behandelt wird, wobei es zurückbleibt. Weisses, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver. Giebt mit schmelzendem Kalihydrat phosphorsaures Kalium und Ammoniak. Spaltet sich beim Erhitzen für sich, unter Abschluss der Luft, auf hohe Temperatur in Ammoniak und weisses, pulveriges *Monophosphamid* PON.

Thiophosphortriamid $PS(NH^2)^3$. Bleibt zurück, wenn Phosphórsulfochlorid (S. 73) mit trocknem Ammoniakgas vollständig gesättigt und die Masse rasch mit kaltem Wasser ausgelaugt wird. — Fester, gelber, amorpher Körper. In Wasser unlöslich, wird davon aber leicht, besonders in der Wärme, in das Ammoniumsalz der Thiophosphorsäure (S. 99) verwandelt.

Pyrophosphordiaminsäure $P^2H^6N^2O^5 = O < \begin{matrix} PO\begin{cases} NH^2 \\ OH \end{cases} \\ PO\begin{cases} OH \\ NH^2 \end{cases} \end{matrix}$. Entsteht, wenn Phosphorsäure-Anhydrid oder Phosphoroxychlorid oder Phosphorchlorid langsam und unter guter Abkühlung in sehr concentrirtes Ammoniak eingetragen, oder wenn Phosphoroxychlorid mit Ammoniakgas gesättigt und die Masse in Wasser eingetragen wird. — Halbfeste, unkrystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Zweibasische Säure. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und *Pyrophosphaminsäure* $P^2O^3(OH)^3NH^2$, welche in freiem Zustande

Digitized by Google

nicht bekannt ist und deren Salze beim Kochen der Salze der Diaminsäure mit Metallchloriden entstehen.

Pyrophosphortriaminsäure $P^2O^3.OH(NH^2)^3$. Entsteht in der Regel bei der Darstellung der Diaminsäure zugleich mit dieser und scheidet sich beim Behandeln mit Wasser ab. Am reichlichsten entsteht sie, wenn Phosphoroxychlorid ohne Abkühlung mit Ammoniak gesättigt, dann das Product auf 220° erhitzt und nach dem Erkalten kurze Zeit mit Wasser gekocht wird. — Weisses, amorphes, in Wasser wenig lösliches Pulver. Wird durch längeres Behandeln mit heissem Wasser und durch Lösen in conc. Schwefelsäure in die Diaminsäure verwandelt. Spaltet sich bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure in Ammoniak und Phosphorsäure.

VI. Bor. B.

Atomgewicht 11. Dreiwerthig.

Vorkommen. Nicht in freiem Zustande, nur als Borsäure und borsaure Salze, besonders als Natriumsalz (Borax), Magnesiumsalz (im Boracit), Calciumsalz (im Datolith und Boronatrocalcit).

Darstellung. Ein Gemenge von 10 Theilen grob gepulvertem Borsäure-Anhydrid mit 6 Theilen in Stücke zerschnittenem Natrium wird in einen rothglühenden, eisernen Tiegel eingetragen, dann rasch 4—5 Theile schwach geglühtes Kochsalz auf die Masse geschüttet, der Tiegel bedeckt und noch kurze Zeit im Feuer stehen gelassen. Dann wird die noch glühende, geschmolzene Masse in eine grosse Menge Wasser, dem etwas Salzsäure beigemischt ist, ausgegossen, das abgeschiedene amorphe Bor abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Um es krystallisirt zu erhalten, wird es in einen Kohlentiegel um eine in der Mitte befindliche Aluminiumstange fest eingestampft, der Tiegel in einen grösseren hessischen Tiegel gestellt, die Zwischenräume zwischen beiden mit Kohlenpulver angefüllt, beide Tiegel gut bedeckt,

Digitized by Google

bei dem äussern die Zwischenräume zwischen Tiegel und Deckel ausgekittet und darauf das Ganze $1^1/_2$—2 Stunden einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird das Aluminium herausgenommen und in Salzsäure gelöst, wobei compacte Krystalle von Bor und dünne, sechseitige Tafeln von Aluminiumbor zurückbleiben, welche durch Auslesen von einander getrennt werden. Direct krystallisirt erhält man es durch mehrstündiges Erhitzen von 10 Theilen Borsäure-Anhydrid mit 8 Theilen Aluminium in der zuletzt beschriebenen Weise bei stärkster Weissglühhitze.

Eigenschaften. Im amorphen Zustande ein grünlich braunes, bald helleres, bald dunkleres Pulver, im krystallisirten stark glänzende, gelbe oder braune, zuweilen sogar fast schwarze quadratische Krystalle von 2,68 spec. Gewicht, um so durchsichtiger, je weniger gefärbt es ist. Fast so hart wie der Diamant und nächst ihm der härteste von allen Körpern. Das amorphe entzündet sich beim Erwärmen an der Luft leicht und verbrennt mit starkem Glanz zu einem Gemenge von Borsäure-Anhydrid mit etwas Borstickstoff. Bei Glühhitze verbindet es sich auch mit freiem Stickstoff direct. Salpetersäure, Königswasser, conc. Schwefelsäure und schmelzendes Natronhydrat oxydiren es zu Borsäure. Aus schmelzender Phosphorsäure macht es Phosphor frei. — Das krystallisirte ist viel weniger angreifbar, lässt sich an der Luft ohne Veränderung glühen, wird weder von Säuren, noch von wässriger Kali- oder Natronlauge angegriffen. Schmelzendes Natronhydrat verwandelt es aber ebenfalls in borsaures Natrium. Im Chlorgas verbrennt es bei Glühhitze zu Borchlorid.

Verbindungen des Bors.

Eine Verbindung mit Wasserstoff ist nicht bekannt.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Borchlorid BCl^3. Durch Erhitzen von Bor oder einem Gemenge von Borsäure-Anhydrid und Kohle in einem Strom von trocknem Chlorgas. Oder durch mehrtägiges Erhitzen von

Digitized by Google

1 Theil fein gepulvertem Borsäure-Anhydrid mit 2 Theilen Phosphorchlorid auf 150°, Abdestilliren und starkes Erhitzen des Rückstandes, der schliesslich aus Phosphorsäure-Anhydrid und Borsäure-Anhydrid besteht. — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,35. Siedepunct 18°. Dampfdichte 4,0. Raucht an der Luft stark und zersetzt sich mit Wasser sofort in Borsäure und Salzsäure. Verbindet sich mit trocknem Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung zu einer weissen, fein krystallinischen, sublimirbaren Verbindung $2BCl^3 + 3NH^3$, die an der Luft raucht und durch Wasser in Borsäure, Salmiak und Salzsäure zersetzt wird.

Borbromid BBr^3. Wird durch Erhitzen von amorphem Bor im Bromdampf erhalten. — Farblose, dem Chlorid sehr ähnliche Flüssigkeit. Spec. Gewicht 2,69. Siedepunct 90°.

Borfluorid BFl^3. Entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Borsäure-Anhydrid und Fluorcalcium auf Weissglühhitze. Leichter zu erhalten durch Erwärmen eines Gemenges von Borsäure-Anhydrid (1 Theil) oder wasserfreiem Borax (2 Theile) und gepulvertem Flussspath (2 Theile), mit conc. Schwefelsäure (12 Theile). — Farbloses, an feuchter Luft dichte Nebel bildendes Gas von 2,3 spec. Gewicht. Bei starker Kälte zu einer Flüssigkeit condensirbar. Wasser absorbirt es sehr reichlich (sein 700faches Volumen) und bildet damit eine sehr saure Flüssigkeit von 1,77 spec. Gewicht, die bei der Destillation zuerst Borfluorid entwickelt und dann unzersetzt als eine der Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit übergeht. Diese Säure, *Fluorborsäure*, entsteht auch beim Auflösen von Borsäure in conc. Fluorwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung. Beim Stehen ihrer verdünnten Lösung scheidet sich Borsäure ab und es bildet sich *Borfluorwasserstoffsäure* $BFl^4H = BFl^3 + FlH$, eine einbasische Säure, welche in isolirtem Zustande nicht darstellbar und nur in wässriger Lösung und in Salzen bekannt ist.

Digitized by Google

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Borsäure.

$B(OH)^3$ oder $BO.OH + H^2O$.

Vorkommen. In vulkanischen Gegenden, besonders in Toscana, den Liparischen Inseln und der Insel Volcano, sowohl in festem Zustande (Sassolin), als in den vulkanischen Dampfströmen (Fumarolen) und den von diesen gebildeten heissen Quellen und Sümpfen (Lagoni, Lagunen). In sehr kleiner Menge in vielen Mineralwassern. Ueber das Vorkommen der Salze s. diese.

Gewinnung. Die heissen, Borsäure haltigen Dämpfe lässt man in gemauerte und mit Wasser gefüllte Bassins treten, sättigt auf diese Weise das Wasser möglichst mit Borsäure und verdunstet die Lösung zur Krystallisation. Die so gewonnene rohe Borsäure oder der freiwillig aus den Lagunen sich absetzende Sassolin werden durch Umkrystallisiren gereinigt. — Aus dem Borax oder Boracit wird sie durch Auflösen in mässig conc. heisser Salzsäure und Erkaltenlassen der Lösung gewonnen.

Eigenschaften. Farblose, glänzende Schuppen. In 25 Theilen Wasser von 15°, in 3 Theilen von 100° löslich, auch in Alkohol löslich. Ihre Lösung reagirt schwach sauer und färbt eingetauchtes Curcumapapier nach dem Trocknen rothbraun. Beim Kochen der Lösung verflüchtigt sich ein Theil der Säure mit den Wasserdämpfen. Färbt die Flamme vorübergehend grün. Ihre alkoholische Lösung brennt mit schön grüner Flamme. Bei längerem Erhitzen auf 100° verliert sie ein Mol. Wasser und geht in BO.OH über, bei Glühhitze spaltet sie sich in Wasser und Borsäure-Anhydrid.

Schwache Säure. Ihre Salze, die meist eine complicirte Zusammensetzung haben, werden zum Theil schon durch Kochen mit Wasser zersetzt. Bei Glühhitze dagegen treibt sie wegen der Feuerbeständigkeit ihres Anhydrids selbst die Schwefelsäure aus ihren Salzen aus.

Digitized by Google

Borsäure-Anhydrid B^2O^3. Wird durch Erhitzen der Borsäure bis zum ruhigen Fluss erhalten. — Farblose, glasartige, durchsichtige Masse von 1,8 spec. Gewicht. Erst bei den höchsten Temperaturen etwas flüchtig. Löst sich in Wasser unter Bildung von Borsäure. Auch in Alkohol löslich.

c. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefelbor B^2S^3. Wird erhalten durch Erhitzen von amorphem Bor im Schwefeldampf oder besser in trocknem Schwefelwasserstoff; oder durch Erhitzen eines Gemenges von Borsäure-Anhydrid und Kohle im Dampf von Schwefelkohlenstoff. — Weisse, amorphe, glasartige Masse von stechendem Geruch. Zersetzt sich mit Wasser unter heftiger Reaction in Borsäure und Schwefelwasserstoff.

d. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Borstickstoff BN. Entsteht durch Erhitzen von amorphem Bor im Stickstoff- oder Ammoniakgase; durch Erhitzen eines Gemenges von Borsäure-Anhydrid mit Kohle im Stickstoffstrom bei Weissglühhitze; durch Erhitzen von Borsäure-Anhydrid mit stickstoffhaltigen organischen Körpern, z. B. mit Harnstoff; durch Erhitzen eines Gemenges von entwässertem Borax (1 Theil) mit trocknem Salmiak (2 Theile) und Auslaugen der Masse mit Salzsäure-haltigem Wasser. — Weisse, feuerbeständige amorphe Masse. Leuchtet, in die Flamme gebracht, mit intensivem, weissem Licht. In Wasser unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 200° zersetzt er sich in Borsäure und Ammoniak, ebenso beim Schmelzen mit Kalihydrat. Bei sehr starkem Glühen im Chlorgase liefert er Borchlorid und freien Stickstoff. Wasserstoffgas wirkt selbst bei sehr hoher Temperatur nicht darauf ein.

Digitized by Google

VII. Gruppe des Siliciums und Kohlenstoffs.

Die beiden Elemente dieser Gruppe sind *vierwerthig*. Von ihnen ist der Kohlenstoff durch die sehr grosse Zahl und Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen ausgezeichnet. Die Kohlenstoffatome besitzen in einem Grade, wie die Atome keines anderen Elementes die Fähigkeit, sich unter theilweiser Sättigung ihrer Valenzen kettenförmig an einander zu lagern. Die Betrachtung der Kohlenstoffverbindungen ist der Gegenstand der organischen Chemie. Hier sollen in Verbindung mit dem Silicium nur einige der einfachsten Kohlenstoffverbindungen beschrieben werden.

1. Silicium. Si.

Atomgewicht 28.

Vorkommen. Nächst dem Sauerstoff das in grösster Menge auf unserem Planeten vorkommende Element. Nicht in freiem Zustande, nur in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäure, Kieselsäure-Anhydrid und kieselsaure Salze. So bildet es die meisten Gesteinsmassen und den Hauptbestandtheil der Ackererde und ist auch im Pflanzenreich sehr verbreitet und fast in allen Pflanzenaschen enthalten.

Darstellung. In *amorphem* Zustande durch Erhitzen von Natrium in Fluorsilicium oder im Dampf von Chlorsilicium, oder einfacher durch Glühen eines Gemenges von Kieselfluornatrium und Natrium und Auskochen der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure. In *krystallisirtem* Zustande durch Glühen von Kieselfluornatrium mit Natrium und Zink. In einen im Ofen stehenden, lebhaft rothglühenden hessischen Tiegel trägt man rasch ein Gemenge von 3 Theilen trocknem Kieselfluornatrium mit 1 Theil in Stücke geschnittenem Natrium ein, schüttet rasch 9 Theile gut getrocknetes, granulirtes Zink darauf, bedeckt mit einer Schicht von wasserfreiem Kochsalz, verschliesst den Tiegel, lässt das Feuer herunterbrennen und den Tiegel im Ofen langsam erkalten. Die Temperatur muss hoch genug sein, dass das Ganze schmilzt und das Zink zum Regulus zusammenfliesst,

Digitized by Google

aber sie darf nicht so hoch sein, dass letzteres sich in wesentlicher Menge verflüchtigt. Nach dem Erkalten trennt man den Zinkregulus, der das Silicium enthält, von der Schlacke, reinigt ihn mit Wasser vollständig und löst in Salzsäure, wobei das Silicium, verunreinigt durch vom Zink herrührendes Blei, zurückbleibt. Es wird mit Wasser gewaschen, dann mit Salpetersäure erwärmt und wieder mit siedendem Wasser gewaschen. — Leichter noch erhält man es durch halbstündiges Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Theil Glaspulver und 2 Theilen Kryolith, in dessen Mitte man ein Stück Aluminium (auf 15—20 Theile des Gemenges ungefähr 1 Theil Aluminium) gelegt hat, in einem hessischen Tiegel, der zum Schutz in einen zweiten grösseren Tiegel gesetzt ist, zum starken Glühen. Man lässt langsam erkalten und behandelt das Aluminium, welches das Silicium enthält, mit verdünnter Salzsäure.

Eigenschaften. In *amorphem* Zustande ein braunes, glanzloses Pulver, leicht entzündlich, aber selbst im Sauerstoff nur unvollständig zu Kieselsäure-Anhydrid verbrennend. Durch Glühen unter Abschluss der Luft verliert es seine Entzündlichkeit. In *krystallisirtem* Zustande bildet es schwarze, stark glänzende reguläre Octaëder oder Krystallblätter von 2,49 spec. Gewicht, spröde, aber von grosser Härte, lässt sich an der Luft und im Sauerstoff ohne Veränderung glühen. Bei sehr hoher Temperatur schmelzbar. Wird von Säuren nicht angegriffen. In Kali- oder Natronlauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von kieselsauren Salzen auf. Im Chlorgase erhitzt, verbrennt es zu Chlorsilicium.

2. **Kohlenstoff.** C.

Atomgewicht 12.

Vorkommen. Sehr verbreitet. In freiem Zustande als Diamant und Graphit. In Verbindung mit Sauerstoff, als Kohlensäure-Anhydrid, in der Luft und in jedem natürlichen Wasser; in Verbindung mit Sauerstoff und Metallen, als kohlensaure Salze, namentlich als Calciumsalz ausserordentlich verbreitet.

Digitized by Google

Wesentlichster, nie fehlender Bestandtheil aller organischen Körper.

Die durch Erhitzen von Pflanzen- und Thierstoffen unter Luftabschluss erhaltene Kohle ist fast nie reiner Kohlenstoff. Sie enthält fast immer fremde Beimengungen, die beim Verbrennen zurückbleiben (Asche). Ebenso die in der Natur vorkommenden kohlenstoffhaltigen Zersetzungsproducte organischer Substanzen: Anthracit, Steinkohlen, Braunkohlen, Torf etc., welche überhaupt im Wesentlichen noch aus Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Eigenschaften. Der Kohlenstoff kommt in sehr verschiedenen Zuständen vor, die ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

Als *Diamant* kommt er in einigen Gegenden (Indien, Borneo, Brasilien, am Ural etc.) meist lose im Sande, seltener in Glimmerschiefer eingebettet vor und wird durch Auslesen und Waschen gewonnen. In diesem Zustande bildet er Krystalle des regulären Systems, selten reine Octaëder, häufig Rhombendodekaëder und Hexakisdodekaëder oft mit gekrümmten Flächen, die in reinem Zustande ganz farblos und durchsichtig, zuweilen aber durch Beimengungen gelb, braun, ja sogar schwarz gefärbt sind. Spec. Gewicht 3,5. Vollkommen durchsichtig, von höchstem Glanze und sehr starkem Lichtbrechungsvermögen. Der härteste von allen Körpern, dabei aber spröde und im Stahlmörser pulverisirbar. Lässt sich nur mit seinem eigenen Pulver schleifen. — Bei Luftabschluss in der Weissglühhitze unveränderlich, bei der höchsten Temperatur (zwischen den Kohle-Electroden einer sehr starken galvanischen Batterie) verwandelt er sich unter Ausstrahlung von sehr intensivem Licht in eine schwarze coaksähnliche Masse. Bei starkem Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff verbrennt er mit grossem Glanze zu Kohlensäure-Anhydrid. Stark glühend im reines Sauerstoffgas gebracht, brennt er von selbst weiter. Salpetersäure, Königswasser und ein Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium verändern ihn nicht. — Nicht künstlich darstellbar.

Digitized by Google

Als *Graphit* (Reisblei, Plumbago) kommt er in den ältesten Gebirgsmassen auf Gängen und in Lagern vor und lässt sich künstlich erhalten durch Auflösen von gewöhnlicher, amorpher Kohle in schmelzendem Eisen, aus welchem beim Erkalten sich dann Graphit abscheidet. Ist deshalb in vielen Roheisensorten enthalten und bleibt beim Auflösen des Eisens in Salzsäure zurück. Der natürliche Graphit ist selten rein. Um ihn zu reinigen, schmilzt man ihn in gepulvertem Zustande mit Kalihydrat oder einem Gemenge von kohlensaurem Kalium oder kohlensaurem Natrium, laugt mit Wasser vollständig aus und behandelt den Rückstand mit conc. Salzsäure. — Grauschwarze, undurchsichtige, glänzende, weiche und stark abfärbende Masse von dichter oder blättriger Structur. Zuweilen in hexagonalen Tafeln. Spec. Gewicht 2,25. Guter Leiter der Electricität. Unter Abschluss der Luft verändert er sich bei den höchsten Temperaturen nicht, an der Luft oder im Sauerstoff erhitzt verbrennt er noch schwieriger als der Diamant. Beim Behandeln mit einem Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium verwandelt er sich in gelbe, in Wasser unlösliche, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Körper (*Graphitoxyde*).

Als *amorphe Kohle* wird er durch Erhitzen organischer Körper unter Abschluss der Luft erhalten. Je nach dem Material, aus welchem sie, und nach der Art, wie sie bereitet ist, und nach dem Grade ihrer Reinheit hat sie ein verschiedenes Aussehen und etwas verschiedene Eigenschaften. Sie enthält immer noch die in den organischen Körpern ursprünglich enthaltenen feuerbeständigen Körper. In ziemlich grosser Menge sind diese in der *Holzkohle*, den *Coaks* (aus Steinkohlen) und der aus thierischen Substanzen bereiteten *Thierkohle* (Blutkohle, Knochenkohle) enthalten. Die letztere enthält ausserdem noch einen schwer oder gar nicht zu entfernenden Gehalt an Stickstoff. Sehr rein ist die *Gaskohle* (durch Zersetzung der bei der Gasfabrikation entstehenden kohlenstoffhaltigen Gase und Dämpfe in den glühenden Röhren), die *Zuckerkohle* und der *Russ* (oder Kienruss, aus dem Rauche unvollständig verbrennender Körper sich absetzend) nach sehr starkem Glühen. —

Digitized by Google

Die amorphe Kohle ist immer schwarz und undurchsichtig, unter Abschluss der Luft bei jeder Temperatur unveränderlich. In allen Lösungsmitteln unlöslich, nur von einigen geschmolzenen Metallen, wie z. B. von Eisen, wird sie gelöst. An der Luft oder im Sauerstoff erhitzt verbrennt sie, und zwar je nach ihrem Zustande bald leichter, bald weniger leicht, aber immer leichter als Diamant und Graphit. Durch anhaltendes Behandeln mit conc. Salpetersäure und chlorsaurem Kalium wird sie in braune, in Wasser lösliche Körper verwandelt (Unterschied von Diamant und Graphit). Sie hat die Eigenschaft, Gase und Dämpfe in grosser Menge (oft das 50—100fache ihres Volumens) zu absorbiren und in sich zu verdichten und zwar in um so höherem Grade, je poröser sie ist. Auch aus Lösungen schlägt sie manche Substanzen, besonders Farbstoffe, fest haftend auf sich nieder.

Bei gewöhnlicher Temperatur hat der Kohlenstoff nur sehr geringe Neigung, sich mit anderen Elementen zu verbinden, bei höherer Temperatur verbindet er sich aber mit manchen direct, besonders leicht mit Sauerstoff, den er den meisten sauerstoffhaltigen Körpern entzieht, unter Bildung von Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Deshalb ist die Kohle bei Glühhitze eines der kräftigsten Reductionsmittel.

Verbindungen des Siliciums und Kohlenstoffs.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Siliciumwasserstoff SiH^4. Wird erhalten durch Auflösen von Silicium-Magnesium (s. bei Magnesium) in verdünnter Salzsäure, aber auf diese Weise schwer ganz rein und frei von beigemengtem Wasserstoff darstellbar. Vollständig rein nur durch Einwirkung von Natrium auf eine organische Verbindung $SiH(O.C^2H^5)^3$, welche durch Behandeln von Siliciumchloroform (S. 114) mit absolutem Alkohol entsteht. — Farbloses Gas. In reinem Zustande und unter gewöhnlichem Druck an der Luft nicht selbstentzündlich, wohl aber bei gelinder Erwärmung, unter verringertem Druck und im Gemenge mit Wasserstoff. Das aus Silicium-Magnesium bereitete, freien Wasserstoff ent-

Digitized by Google

haltende Gas entzündet sich freiwillig an der Luft unter Explosion und Knall und verbrennt zu Kieselsäure-Anhydrid und Wasser. Bei schwacher Glühhitze zerlegt es sich in Wasserstoff und braunes, amorphes Silicium. Mit Chlorgas explodirt es unter Feuererscheinung. Mit Brom und Jod zersetzt es sich unter Bildung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Siliciumbromid oder -jodid und anderen Siliciumverbindungen, die neben Brom und Jod noch Wasserstoff enthalten. Aus manchen Metallsalzlösungen fällt es Siliciumverbindungen der Metalle, aus anderen die Metalle in freiem Zustande.

Kohlenwasserstoffe. Es ist eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff bekannt. Viele finden sich fertig gebildet in der Natur (Petroleum, ätherische Oele), sehr viele bilden sich bei der trocknen Destillation organischer Körper, der Steinkohlen, des Holzes, des Torfes etc. Unter gewöhnlichen Verhältnissen vereinigt sich der Kohlenstoff nicht mit freiem Wasserstoff, aber unter der Mitwirkung der Electricität, wenn man den electrischen Flammenbogen zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre übergehen lässt, bildet sich Acetylen C^2H^2. Der dem Siliciumwasserstoff entsprechende Kohlenwasserstoff ist das Sumpfgas CH^4. Ueber alle diese Verbindungen s. den Grundriss der organ. Chemie.

b. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Siliciumchlorid $SiCl^4$. Wird erhalten durch Erhitzen von Silicium in einem Strome trocknen Chlorgases oder durch Glühen eines innigen Gemenges von pulveriger, aus einem Salze abgeschiedener Kieselsäure mit Kohle in einer Porzellanröhre im Chlorstrome bei sehr hoher Temperatur. — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,52 bei 0°. Siedepunct 57°. Dampfdichte 5,9. Raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser augenblicklich in Kieselsäure und Salzsäure.

Siliciumchloroform $SiHCl^3$. Entsteht beim Erhitzen von Silicium in trocknem Salzsäuregas neben Siliciumchlorid, von dem es durch fractionirte Destillation getrennt wird. Bildet sich auch

Digitized by Google

bei der Einwirkung von Siliciumwasserstoff auf Phosphorchlorid, Antimonchlorid oder Zinnchlorid. — Farblose Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,6. Siedepunct 35—37°. Dampfdichte 4,6. Leicht entzündlich. Sein mit Luft gemengter Dampf entzündet sich schon bei Annäherung eines heissen Körpers. Wird von Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt. Mit Chlor bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur Siliciumchlorid und Salzsäure.

Siliciumoxychlorid Si^2OCl^6. Entsteht, wenn der Dampf von Siliciumchlorid wiederholt durch eine leere oder mit Feldspathstücken gefüllte, bis nahe zum Schmelzpunct des Feldspaths erhitzte Porzellanröhre geleitet wird. — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedepunct 136—139°. Zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure und Salzsäure.

Siliciumbromid $SiBr^4$. Wird wie das Chlorid bereitet. — Farblose Flüssigkeit. Spec. Gewicht 2,81 bei 0°. Siedepunct 153°. Erstarrt bei — 12 bis — 13° krystallinisch. Raucht an der Luft und verhält sich gegen Wasser wie das Chlorid.

Siliciumbromoform $SiHBr^3$. Wird wie die entsprechende Chlorverbindung erhalten. — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 2,5 spec. Gewicht.

Siliciumchlorobromid $SiCl^3Br$. Entsteht beim Erhitzen von Siliciumchloroform mit Brom auf 100° und durch Einwirkung von wasserfreiem Brom auf Siliciumchlorhydrosulfid $SiCl^3.SH$ (S. 122) neben Bromschwefel und Bromwasserstoff. — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedepunct 80°.

Siliciumjodid SiJ^4. Entsteht, wenn Joddampf in einem Strom von trockner Kohlensäure über rothglühendes Silicium geleitet wird und zugleich mit einer kleinen Menge der folgenden Verbindung beim Erhitzen von Silicium in Jodwasserstoffgas. — Farblose, durchsichtige Octaëder. Schmelzpunct 120°. Siedepunct 290°. Im Kohlensäurestrom unzersetzt destillirbar. In Schwefelkohlenstoff löslich und daraus krystallisirbar. Verhält sich gegen Wasser wie das Chlorid und Bromid.

Digitized by Google

Siliciumjodoform $SiHJ^3$. Bildet sich in kleiner Menge neben dem Jodid, wenn trockne Jodwasserstoffsäure oder besser ein Gemenge davon mit Wasserstoff über erhitztes Silicium geleitet wird. — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 3,362 bei 0°. Siedepunct 220°. Wird durch Wasser zersetzt.

Die den beschriebenen Siliciumverbindungen analog zusammengesetzten, aber durch Wasser nicht zersetzbaren Kohlenstoffverbindungen sind: *Tetrachlorkohlenstoff* CCl^4, *Chloroform* $CHCl^3$, *Tetrabromkohlenstoff* CBr^4, *Bromoform* $CHBr^3$, *Jodoform* CHJ^3. Ein Jodkohlenstoff CJ^4 ist bis jetzt nicht dargestellt, aber man kennt eine grosse Anzahl anderer Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Elementen der Chlorgruppe und namentlich mit diesen und zugleich mit Wasserstoff. S. über diese den Grundriss der organ. Chemie.

Siliciumfluorid $SiFl^4$. Wird erhalten durch Erwärmen eines Gemenges von ungefähr gleichen Theilen Kieselsäure (Sand) und Flussspath oder Kryolith mit überschüssiger conc. Schwefelsäure. — Farbloses, sehr stechend riechendes Gas von 3,6 spec. Gewicht. Bei sehr starkem Druck und sehr niedriger Temperatur zu einer Flüssigkeit condensirbar. Raucht an feuchter Luft und zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kieselfluorwasserstoffsäure $SiFl^6H^2 = SiFl^4 + 2\,FlH$. Nur in wässriger Lösung bekannt. Diese wird durch Einleiten von Siliciumfluorid in Wasser und Abfiltriren von der abgeschiedenen Kieselsäure erhalten. Um die Verstopfung der Gasleitungsröhre zu verhindern, lässt man sie nicht direct in Wasser, sondern in unter dem Wasser befindliches Quecksilber ausmünden, oder man verbindet die Gasleitungsröhre mit einem Trichter mit weiter Oeffnung und taucht diese unter Wasser. — Die wässrige Lösung der Säure lässt sich nur bis zu einem bestimmten Concentrationsgrade verdunsten; sobald dieser erreicht ist, zerfällt sie in Siliciumfluorid und Fluorwasserstoffsäure. Ihre wässrige

Digitized by Google

Lösung greift Glas und Porzellan nur an, wenn sie darin verdampft wird.

Zweibasische Säure. Liefert gut charakterisirte Salze. Ausgezeichnet dadurch, dass ihr Kalium- und Natriumsalz in Wasser sehr wenig löslich sind. Beim Uebersättigen mit löslichen Basen wird sie zersetzt unter Bildung von Fluormetallen und Kieselsäure oder kieselsauren Salzen.

Analoge Verbindungen des Kohlenstoffs mit Fluor sind nicht bekannt.

c. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Kieselsäure.

$SiO^3H^2 = SiO(OH)^2$.

Darstellung und Eigenschaften. Wird die Lösung von kieselsaurem Kalium oder Natrium allmählich mit einer Säure versetzt, so scheidet sich eine sehr voluminöse Gallerte ab, welche nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft die Zusammensetzung SiO^3H^2 hat. Eine wässrige Lösung von Kieselsäure erhält man, wenn man eine in überschüssige verdünnte Salzsäure eingegossene Lösung von kieselsaurem Natrium in ein weites, oben offenes und unten mit Pergamentpapier verschlossenes Gefäss (Dialysator) bringt, dieses in ein grosses Gefäss mit Wasser setzt und so lange unter zeitweiliger Erneuerung des äusseren Wassers darin verweilen lässt, bis in einer Probe der Lösung kein Chlor mehr nachweisbar ist. Die Flüssigkeit in dem Dialysator ist dann eine reine wässrige Lösung von Kieselsäure, wahrscheinlich der normalen Säure $SiO^4H^4 = Si(OH)^4$; sie ist vollständig klar und lässt sich selbst durch Eindampfen concentriren, aber in concentrirtem Zustande gesteht sie nach kurzer Zeit freiwillig zu einer dicken, gallertartigen Masse. Dasselbe findet bei der verdünnten Lösung momentan statt, wenn man zu derselben eine Spur von kohlensaurem Natrium oder concentrirte Salzlösungen hinzusetzt oder Kohlensäure in dieselbe leitet. An der Luft trocknet die Gallerte bei gewöhnlicher Temperatur zu einer grauweissen, amorphen, in Wasser nicht oder wenig lös-

Digitized by Google

lichen Masse ein, welche ebenfalls die Säure SiO^3H^2 zu sein scheint. Beim Erwärmen geht diese Säure, ähnlich wie die Phosphorsäure, unter Austritt von Wasser und Aneinanderlagerung mehrerer Molecüle in complicirt zusammengesetzte Säuren (*Polykieselsäuren*) $Si^2O^3(OH)^2$, $Si^3O^4(OH)^4$, $Si^3O^5(OH)^2$, $Si^4O^7(OH)^2$ etc. über. In allen diesen Säuren sind die verschiedenen Siliciumatome nicht direct, sondern durch Sauerstoffatome mit einander verbunden. In freiem Zustande sind die Polykieselsäuren nicht oder wenigstens nicht genau bekannt. Die bei 100^0 getrocknete, in Wasser und Säuren ganz unlösliche, pulverförmige Kieselsäure giebt beim Glühen ungefähr 7 pCt. Wasser ab und scheint danach die Säure $Si^4O^7(OH)^2$ zu sein. Auch die in der Natur vorkommenden amorphen Kieselsäuren: *Hyalith*, *Cacholong*, *Opal*, *edler Opal*, *Holzopal*, *Feueropal*, *Hydrophan*, *Kieselsinter* etc., welche beim Glühen 3—15 pCt. Wasser abgeben, scheinen solche Polykieselsäuren zu sein. Die meisten der natürlich vorkommenden Silicate sind Salze von Polykieselsäuren.

Alle Kieselsäuren gehen beim Glühen in Kieselsäure-Anhydrid über.

Kieselsäure-Anhydrid.

SiO^2.

Vorkommen. Sehr allgemein in der Natur. Bildet in reinem Zustande den Bergkrystall, Quarz, Tridymit und den durch Spuren von Manganverbindungen violett gefärbten Amethyst; in weniger reinem Zustande den Sand, Hornstein, Kieselschiefer, Jaspis; gemengt mit amorphen Polykieselsäuren den Chalcedon, Carneol, Chrysopras, Achat etc.

Bildung. Durch Verbrennen von amorphem Silicium in trocknem Sauerstoff oder trockner Luft und durch starkes Glühen der Kieselsäuren.

Eigenschaften. Als Bergkrystall grosse durchsichtige hexagonale Krystalle, sechsseitige Säulen mit sechsseitiger Pyramide, meist farblos, zuweilen durch geringe Beimengungen gelb (*Citrin*), braun (*Rauchtopas*) oder fast schwarz (*Morion*) gefärbt. Als

Digitized by Google

Quarz in weniger gut ausgebildeten und weniger durchsichtigen Krystallen, zuweilen in derben körnigen Massen. Das künstlich dargestellte ist ein weisses, sehr fein zertheiltes amorphes Pulver. Spec. Gewicht 2,2—2,6. Im Knallgasgebläse schmelzbar und zu einem klaren Glase erstarrend. In Wasser und Säuren unlöslich, nur in Flusssäure unter Bildung von Siliciumfluorid und Kieselfluorwasserstoffsäure löslich. Beim Kochen mit Lösungen der Hydroxyde oder kohlensauren Salze der Alkalimetalle löst sich das künstlich dargestellte Anhydrid langsam, aber vollständig auf, das natürliche dagegen wird davon kaum angegriffen.

Siliciumoxyd (*Leukon*, *Siliciumameisensäure-Anhydrid*) $SiO^3H^2 = O\!<\!\begin{matrix}SiHO\\SiHO\end{matrix}$. Entsteht durch Einwirkung von eiskaltem Wasser auf Siliciumchloroform. — Amorphe, weisse Masse. Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft leicht und verbrennt zu Kieselsäure-Anhydrid und Wasser. Bei Luftabschluss erhitzt entwickelt es Wasserstoff und Siliciumwasserstoff und hinterlässt ein Gemenge von Kieselsäure-Anhydrid und amorphem Silicium. Von Kali- und Natronlauge wird es unter stürmischer Wasserstoffentwicklung als Kieselsäure gelöst.

Ein anderes Oxyd von nicht sicher bekannter Zusammensetzung bildet sich beim Uebergiessen von Silicium-Calcium mit verdünnter Salzsäure. Es bildet durchscheinende, orangegelbe Blättchen, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit leuchtender Flamme, entwickelt, wenn es unter Luftabschluss erhitzt wird, Wasserstoff und hinterlässt ein Gemenge von Kieselsäure-Anhydrid und amorphem Silicium. Unter Wasser verwandelt es sich im Sonnenlichte rasch unter Wasserstoffentwicklung in die vorige Verbindung. Von Kali- oder Natronlauge wird es unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Digitized by Google

Kohlenoxyd.

CO.

Bildung und Darstellung. Durch Erhitzen von Kohlenstoff in einer unzureichenden Menge Sauerstoff; durch Leiten von Kohlensäure-Anhydrid über rothglühende Kohlen; durch Glühen vieler Metalloxyde oder kohlensaurer Salze mit Kohle; durch Erwärmen vieler organischer Körper für sich oder mit Schwefelsäure. Um es darzustellen, wird ein Gemenge von Oxalsäure mit conc. Schwefelsäure gelinde erwärmt und das sich entwickelnde Gas durch Kalilauge oder Kalkmilch geleitet, um es von Kohlensäure-Anhydrid zu befreien. Oder man übergiesst 1 Theil Blutlaugensalz mit 9 Theilen conc. Schwefelsäure, erwärmt vorsichtig und wäscht das entweichende Gas durch Kali- oder Natronlauge.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas von 0,967 spec. Gewicht. Nicht condensirbar. In Wasser wenig löslich. 100 Vol. Wasser absorbiren bei gewöhnlicher Temperatur nur $2^1/_2$ Vol. Leicht absorbirbar von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure (s. Kupferchlorür). Verbrennt angezündet mit schwach leuchtender, bläulicher Flamme zu Kohlensäure-Anhydrid. Entzieht in der Hitze vielen Sauerstoff-haltigen Körpern den Sauerstoff und ist deshalb ein kräftiges Reductionsmittel. Wirkt eingeathmet äusserst giftig. Verbindet sich im Sonnenlichte direct mit Chlor und Brom zu $COCl^2$ und $COBr^2$ (s. darüber den Grundriss der organ. Chemie).

Kohlensäure.

$CO^3H^2 = CO(OH)^2$.

Ist nicht bekannt und nicht darstellbar, weil sie im Momente des Freiwerdens sich sofort in Kohlensäure-Anhydrid und Wasser spaltet. In ihren Salzen functionirt sie als schwache zweibasische Säure. Sie bildet neutrale und saure Salze, von denen viele in der Natur vorkommen. Die meisten sind in Wasser unlöslich.

Digitized by Google

Kohlensäure-Anhydrid.

CO^2.

Vorkommen. In der Luft in kleiner Menge (in 100 Vol. durchschnittlich 0,05 Vol.), in fast allem natürlich vorkommenden Wasser. Strömt aus Vulkanen und in vulkanischen Gegenden in grosser Menge aus der Erde.

Bildung. Beim Verbrennen von Kohlenstoff oder Kohlenstoff-haltigen Körpern an der Luft oder im Sauerstoff, beim Glühen vieler Metalloxyde mit Kohle, beim Athmen der Thiere, beim Keimen der Samen, bei der Zersetzung vieler organischer Körper durch Hitze, Fäulniss, Gährung oder Verwesung.

Darstellung. Im Grossen durch Leiten von Luft über glühende Coaks. Im Kleinen durch Uebergiessen von kohlensaurem Calcium (Marmor oder Kalkspath) mit verdünnter Salzsäure.

Eigenschaften. Farbloses Gas von schwach säuerlichem, stechendem Geruch. Spec. Gewicht 1,524. Durch starken Druck (36 Atmosphären bei 0°, 50—60 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur) condensirbar zu einer farblosen, durchsichtigen, leicht beweglichen, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, welche beim Verdunsten an der Luft eine Kälte von — 79° erzeugt und dabei selbst zu einer lockeren, weissen, schneeartigen Masse erstarrt, die, weil sie die Wärme schlecht leitet, nur langsam verdunstet. Nicht brennbar. Alle brennenden Körper verlöschen darin. Vermag das Athmen nicht zu unterhalten. Alle lebenden Wesen ersticken darin. Schon eine Luft, welche nur wenige Procente Kohlensäure-Anhydrid enthält, ist zum Athmen nicht mehr tauglich. Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck ungefähr das gleiche Volumen, bei 0° $1^3/_4$ Vol. Kohlensäure-Anhydrid auf. Unter stärkerem Druck nimmt das Absorptionsvermögen zu. — Von Kali- und Natronlauge wird es leicht und vollständig absorbirt, in Kalk- und Barytwasser erzeugt es einen weissen Niederschlag von kohlensauren Salzen.

Kalium und Natrium reduciren das Kohlensäure-Anhydrid

Digitized by Google

in der Hitze unter Abscheidung von Kohle, andere Metalle (z. B. Zink) unter Bildung von Kohlenoxyd.

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefelsilicium SiS^2. Wird erhalten durch Erhitzen von amorphem Silicium im Schwefeldampf oder durch Leiten von Schwefelkohlenstoffdampf über ein zum starken Glühen erhitztes Gemenge von Kieselsäure-Anhydrid und Kohle. — Weisse, seidenglänzende, asbestartige Nadeln. Sublimirbar. Zersetzt sich an feuchter Luft und mit Wasser rasch in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff.

Siliciumchlorhydrosulfid (*Siliciummercaptan*) $SiCl^3.SH$. Entsteht, wenn ein Gemenge von Chlorsiliciumdampf und Schwefelwasserstoff durch eine rothglühende Röhre geleitet wird. — Farblose Flüssigkeit. Siedepunct 96°. Riecht nach Chlorsilicium und Schwefelwasserstoff. Zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure, Salzsäure und Schwefel. Giebt beim Behandeln mit Brom Siliciumchlorobromid (S. 115), Schwefelbromür und Bromwasserstoff.

Schwefelkohlenstoff CS^2. Kohlenstoff und Schwefel vereinigen sich bei dem Siedepunct des letzteren noch nicht. Aus einem Gemenge beider Körper destillirt beim Erhitzen der Schwefel unverändert ab. Vereinigung findet nur statt, wenn sie bei hoher Temperatur zusammentreffen. Wird im Grossen dadurch gewonnen, dass man in hohen gusseisernen Cylindern Kohlen auf hohe Temperatur erhitzt und durch eine bis fast auf den Boden der Cylinder reichende Röhre allmählich Schwefel einträgt. Die entweichenden Dämpfe werden durch gute Abkühlung condensirt und das Product durch Destillation gereinigt. — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, in ganz reinem Zustande von angenehmem ätherischen Geruch. Der käufliche ist in der Regel übelriechend von einer in sehr kleiner Menge darin enthaltenen Verunreinigung, welche ihm durch Schütteln mit Quecksilber oder mit etwas Quecksilberchlorid entzogen



werden kann. Spec. Gewicht 1,27. Siedepunct 47°. In Wasser nicht löslich. Leicht entzündlich und an der Luft zu Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid verbrennend. Ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Körper (z. B. Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze). Zerfällt schon bei einer Temperatur, die nur wenig über derjenigen liegt, bei welcher er sich bildet, wieder in seine Bestandtheile. Ueber rothglühende Metalloxyde geleitet, verwandelt er sich unter gleichzeitiger Bildung von Metallsulfiden in Kohlensäure-Anhydrid. Verbindet sich mit Wasser bei niedriger Temperatur und beim raschen Verdunsten in einer feuchten Atmosphäre zu einem krystallinischen Hydrat, welches schon bei — 3° wieder zerfällt. Löst sich in den Sulfiden der Alkalimetalle unter Bildung von Salzen, welche den kohlensauren Salzen analog zusammengesetzt sind und aus denen Salzsäure die eigentliche *Schwefelkohlenstoffsäure* $CS^3H^2 = CS(SH)^2$ als ein rothbraunes, leicht zersetzbares Oel abscheidet.

Ueber weitere Zersetzungen des Schwefelkohlenstoffs s. den Grundr. d. organ. Chemie.

Kohlenstoffoxysulfid COS. Ist, wie es scheint, in mehreren Mineralquellen enthalten. Bildet sich durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Schwefeldampf, wenn ein Gemenge beider durch eine rothglühende Röhre geleitet wird, aber so nicht rein und frei von Kohlenoxyd darstellbar; beim Zusammentreffen von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelsäure-Anhydrid langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen neben Schwefel und Schwefligsäure-Anhydrid; bei der Einwirkung von Sulfuryloxychlorid (S. 55) auf Schwefelkohlenstoff bei 100°; bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf viele organische Schwefelverbindungen etc. — Lässt sich am leichtesten darstellen durch Uebergiessen von Sulfocyankalium mit mässig conc. Schwefelsäure. — Farbloses, leicht entzündliches, eigenthümlich riechendes Gas. Bildet mit Sauerstoff ein explosives Gasgemenge. Wasser absorbirt ungefähr sein gleiches Volumen davon. In dieser Lösung zersetzt es sich allmählich in Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoff und Kohlensäure-Anhydrid. Von Alkalilösungen leicht absorbirbar, aber unter Zersetzung und Bildung von Sulfiden und kohlensauren Salzen. Spaltet sich bei starker Rothglühhitze wieder in Kohlenoxyd und Schwefel.

e. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Genauer bekannt sind nur die Verbindungen mit Stickstoff.

Stickstoffsilicium. Entsteht durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Chlorsilicium und durch directe Vereinigung der beiden Elemente, wenn Stickgas mit Silicium bei Weissglühhitze zusammentrifft. — Weisse, sehr indifferente Masse. Nicht schmelzbar und bei den höchsten Temperaturgraden an der Luft unveränderlich. Wässrige Kali- oder Natronlauge sind selbst bei Siedhitze ohne Einwirkung darauf, beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Ammoniak und kieselsaures Kalium. Die Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Cyan C^2N^2. Kohlenstoff und Stickstoff vereinigen sich in hoher Temperatur bei Gegenwart von Metallen oder bei dieser Temperatur durch den Kohlenstoff zu Metallen reducirbaren Oxyden mit einander unter Bildung von Cyanmetallen. Diese entstehen auch bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf alle stickstoffhaltigen organischen Körper in der Wärme, beim Glühen von stickstoffhaltigen organischen Körpern oder stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensaurem Kalium oder kohlensaurem Natrium (s. Cyankalium und Kaliumeisencyanür). Beim Leiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen entsteht Cyanammonium. Freies Cyan entsteht durch Erhitzen mancher organischer Körper (z. B. Oxamid) für sich oder mit wasserentziehenden Substanzen. Lässt sich am leichtesten darstellen durch Erhitzen von Quecksilbercyanid und kann über Quecksilber aufgefangen werden. — Farbloses Gas, von eigenthümlichem, stechendem, Nase und Augen reizendem Geruch. Spec. Gewicht 1,8. Durch Druck (4 Atmosphären bei 17°) oder starke Abkühlung (auf — 25°) zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbar, welche bei —34° bis —35° zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarrt. Verbrennt angezündet mit schön purpurrother Flamme zu Kohlensäure-Anhydrid

Digitized by Google

und Stickstoff. — Wasser absorbirt etwa das $4^1/_2$fache seines Volumens, aber in dieser Lösung zersetzt es sich allmählich unter Abscheidung eines braunen Körpers und Bildung verschiedener löslicher Körper. Bei sehr hoher Temperatur, bei fortgesetztem Durchschlagen electrischer Funken, beim Leiten über glühendes Eisen spaltet es sich in seine Bestandtheile.

Paracyan $(CN)^x$. Bleibt bei mässigem Erhitzen von Cyanquecksilber zurück und entsteht auch neben metallischem Silber beim Erhitzen von Cyansilber. — Schwarzbrauner, in Wasser unlöslicher Körper, dessen Moleculargewicht ein höheres als das des gasförmigen Cyans ist. — Bei sehr hoher Temperatur verwandelt es sich in Cyangas.

Die einwerthige Gruppe CN (Cyan Cy) verhält sich in fast allen ihren Verbindungen den Elementen der Chlorgruppe sehr ähnlich. Im Molecül des freien Cyans sind, ebenso wie im Chlormolecül, zwei Atome Cyan mit einander verbunden. In Verbindung mit Wasserstoff bildet das Cyan die *Blausäure* CNH = CyH; mit Metallen die *Cyanide*; mit Chlor, Brom oder Jod das *Chlorcyan* CNCl, *Bromcyan* CNBr, *Jodcyan* CNJ, mit Hydroxyl die *Cyansäure* CN.OH, mit Sulfhydryl (SH) die *Sulfocyansäure* CN.SH etc. Ueber alle diese Verbindungen s. Cyanverbindungen im Grundriss der organ. Chemie.

Cyanwasserstoffsäure (*Blausäure*) CNH. Lässt sich nicht durch directe Vereinigung von freiem Cyan und freiem Wasserstoff erhalten. Wird, wie die Salzsäure, durch Zersetzung der Metallcyanide mit verdünnter Schwefelsäure bereitet, am zweckmässigsten durch Destillation von 10 Theilen Kaliumeisencyanür mit einem Gemisch von 7 Theilen Schwefelsäure und 14 Theilen Wasser. Die Dämpfe werden zur Entwässerung durch ein auf 30° erwärmtes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr geleitet und dann in mit Eis abgekühlten Gefässen condensirt. Zur Darstellung der wässrigen Säure leitet man die Dämpfe direct in Wasser. — Farblose, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem, betäubendem Geruch. Spec. Gewicht 0,7 bei 18°. Siedepunct 27°. Erstarrt bei — 15° krystallinisch. Höchst

Digitized by Google

giftig. Zersetzt sich beim Aufbewahren. In Wasser in jedem Verhältniss löslich. Die wässrige Lösung röthet Lackmuspapier nicht. Schwache Säure. Giebt mit Metalloxyden Cyanide.

Ueber Bildung von Blausäure aus organischen Verbindungen und die Zersetzungen derselben s. den Grundriss der organ. Chemie.

Phosphorcyanür $P(CN)^3$. Wird durch Erwärmen von trocknem Cyansilber mit Phosphorchlorür erhalten. — Farblose Prismen. Schmelzpunct 200°. Im Kohlensäurestrom sublimirbar. Leicht entzündlich. Zersetzt sich mit Wasser, wie das Phosphorchlorür, in phosphorige Säure und Blausäure.

Digitized by Google

VIII. Gruppe der Alkalimetalle.

Zu dieser Gruppe gehören die fünf sehr ähnlichen Elemente *Kalium*, *Rubidium*, *Cäsium*, *Natrium* und *Lithium*. Sie sind einwerthig. Im Zusammenhang mit ihnen sollen auch die den Kaliumverbindungen ausserordentlich ähnlichen Ammoniumverbindungen (s. S. 67) hier besprochen werden.

1. Kalium. K.

Atomgewicht 39.

Vorkommen. Nur in Form von Salzen. In Verbindung mit Kieselsäure und anderen Metallen, besonders Aluminium, bildet es sehr viele Mineralien und die Hauptbestandtheile der ältesten Gebirgsmassen. Deshalb sind Kaliumsalze in dem durch Zersetzung dieser Gesteinsmassen gebildeten lockern Erdboden überall verbreitet, aus diesem gelangen sie in die Pflanzen, bleiben beim Erhitzen der Pflanzentheile an der Luft zurück und bilden einen Hauptbestandtheil der Pflanzenasche (Pottasche). Ausserdem als Chlorkalium in grossen Ablagerungen und im Meerwasser zugleich mit schwefelsaurem Kalium, in kleiner Menge fast in allem Quell- und Brunnenwasser. Auch im thierischen Organismus sehr verbreitet, namentlich im Muskelsafte.

Darstellung. Durch Zerlegung seines Hydroxyds mittelst eines sehr kräftigen galvanischen Stroms oder mittelst Eisens bei Weissglühhitze. Am praktischsten durch Destillation eines direct bereiteten oder durch Glühen von Weinstein unter Luftabschluss erhaltenen innigen Gemenges von wasserfreiem kohlensaurem Kalium mit Kohle aus eisernen Retorten bei Weiss-

Digitized by Google

glühhitze und Condensation der Dämpfe unter Steinöl oder unter Abschluss der Luft. Lässt sich durch Pressen durch Leinwand unter Steinöl von 60° oder durch nochmalige Destillation reinigen.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, bei 0° hart und spröde. Spec. Gewicht 0,86. Schmelzpunct 62°,5. Bei Glühhitze verwandelt es sich in einen grünen Dampf. Oxydirt sich an der Luft rasch und muss deshalb unter Steinöl aufbewahrt werden. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme. Zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit solcher Heftigkeit, dass der freiwerdende Wasserstoff bei Luftzutritt sich entzündet und mit violetter Flamme verbrennt. Den meisten Sauerstoff-, Chlor-, Fluorverbindungen etc. entzieht es beim Erhitzen diese Elemente und ist deshalb ein vortreffliches Mittel, die anderen, mit diesen verbundenen Elemente zu isoliren.

2. **Rubidium.** Rb.

Atomgewicht 85,4.

Vorkommen. Sehr verbreitet, aber immer nur in sehr kleiner Menge, als Begleiter des Kaliums, in manchen Mineralien (besonders im Lepidolith), in Pflanzenaschen, in Mineralquellen und vielen Salzsoolen.

Darstellung. Wie das Kalium durch Destillation eines Gemenges von kohlensaurem Rubidium und Kohle.

Eigenschaften. Silberweiss mit einem Stich ins Gelbe. Stark glänzend. Bei — 10° noch weich wie Wachs. Spec. Gewicht 1,52. Schmelzpunct 38°,5. Schon unterhalb der Glühhitze flüchtig. Sein Dampf ist blau mit einem Stich ins Grünliche. Entzündet sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso im Chlorgase, Brom-, Jod-, Schwefel- und Arsendampf. Verhält sich gegen Wasser wie das Kalium.

Digitized by Google

3. Cäsium. Cs.

Atomgewicht 133.

Vorkommen. Im Pollux (Silicat von Aluminium und Cäsium). In sehr kleiner Menge als Begleiter des Kaliums ausserordentlich verbreitet, namentlich in den Mutterlaugen von Salzsoolen.

Das Metall ist bis jetzt nicht isolirt. Ein Amalgam desselben wird durch Zersetzung von Chlorcäsium bei Gegenwart von Quecksilber mittelst des electrischen Stromes erhalten.

4. Natrium. Na.

Atomgewicht 23.

Vorkommen. Wie das Kalium. Ausserordentlich verbreitet. In vielen Mineralien, in der Ackererde, in Pflanzenaschen (besonders von Seepflanzen und solchen, die auf Salzboden wachsen, wie Salsola- und Salicornia-Arten). Vorzüglich aber als Chlornatrium im Steinsalz, im Meerwasser und den Salzquellen.

Darstellung. Durch Destillation eines innigen Gemenges von kohlensaurem Natrium und Kohle, dem man, um das Schmelzen zu verhindern, in der Regel noch kohlensaures Calcium zusetzt, aus schmiedeeisernen Retorten bei Weissglühhitze.

Eigenschaften. Dem Kalium sehr ähnlich. Spec. Gewicht 0,972. Schmelzpunct $95^0,6$. An der Luft leicht oxydirbar, aber schwerer als das Kalium. Bei starkem Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit gelber Flamme. Zersetzt das Wasser mit grosser Heftigkeit, jedoch ohne Feuererscheinung, nur wenn das Wasser über 60^0 warm oder nur wenig Wasser vorhanden ist, entzündet sich der Wasserstoff und verbrennt mit gelber Flamme.

5. Lithium. Li.

Atomgewicht 7.

Vorkommen. Nur in wenigen Mineralien, als Silicat zugleich mit anderen Metallen (im Lepidolith, Lithionglimmer, Spodumen,

Digitized by Google

Petalit), als phosphorsaures Salz (mit Eisen und Mangan im Triphyllin). In sehr kleiner Menge in vielen Mineralquellen, in Pflanzenaschen und auch in der Asche von thierischen Substanzen.

Darstellung. Nicht durch Reduction des kohlensauren Salzes mit Kohle. Aus Chlorlithium mittelst des electrischen Stromes. In schmelzendes Chlorlithium wird als positiver Pol eine Kohlenspitze und als negativer ein Eisendraht eingetaucht und ein von 5—6 Elementen erzeugter galvanischer Strom hindurchgeleitet. Das Lithium scheidet sich am Eisendraht in kleinen geschmolzenen Kügelchen ab, die rasch herausgenommen und mit Steinöl zusammengebracht werden.

Eigenschaften. Silberweiss, weich. Das leichteste von allen Metallen. Spec. Gewicht 0,59. Schwimmt auf Steinöl. Schmelzpunct 180°. Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt mit sehr intensivem, weissem Licht. Zersetzt das Wasser ohne Feuerscheinung.

Verbindungen der fünf Elemente und des Ammoniums.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Chloride.

Chlorkalium KCl. Kommt als Sylvin natürlich in grossen Ablagerungen, besonders bei Stassfurt, vor, in kleinerer Menge in Pflanzenaschen, im Meerwasser und in Soolquellen. Das im Handel vorkommende wird durch Reinigung des natürlichen oder als Nebenproduct bei verschiedenen technischen Operationen gewonnen. — Farblose, durchsichtige Würfel von salzigem Geschmack. Bei Glühhitze schmelzbar und flüchtig. In 3 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter in heissem löslich, in Alkohol unlöslich. — Verbindet sich mit vielen anderen Chloriden. Eine Verbindung mit Chlorjod $KCl + JCl^3$, die in glänzenden gelben Säulen krystallisirt, wird leicht erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Jodkaliumlösung, bis das anfangs abgeschiedene Jod sich wieder gelöst hat.

Digitized by Google

Chlorrubidium RbCl. Glasglänzende Würfel. Leichter löslich als Chlorkalium (100 Theile Wasser von 7⁰ lösen 83 Theile). Leicht schmelzbar und flüchtig.

Chlorcäsium CsCl. Undeutlich ausgebildete kleine Würfel. An der Luft zerfliesslich. Leichter schmelzbar und bei niedrigerer Temperatur flüchtig, als das Chlorkalium.

Chlornatrium (*Kochsalz*) NaCl. Sehr verbreitet in der Natur. Als Steinsalz in grossen Ablagerungen, im Meerwasser ($2^1/_2$—3 pCt.) und in Salzquellen. Wird, wo es rein und in grossen Lagern vorkommt, direct bergmännisch gewonnen, wo es nicht aus dichten Massen oder mit Thon und anderen Körpern verunreinigt ist, wird es durch Wasser ausgelaugt und in Lösung an die Oberfläche gehoben. Ist diese Lösung, *Soole*, gesättigt oder nahezu gesättigt, so wird sie direct eingedampft, ist sie aber weniger concentrirt, so wird sie vorher durch Verdunsten an der Luft, indem man sie langsam über Reisigbündel fliessen lässt (Gradiren), concentrirter gemacht. Aus dem Meerwasser werden, in warmen Gegenden durch freiwilliges Verdunsten in grossen Bassins, in kalten Gegenden durch Gefrierenlassen und Herausnehmen des Eises, concentrirte Lösungen erhalten, die dann eingekocht werden. — Grosse, farblose und durchsichtige Würfel, das natürliche zuweilen durch unbekannte Materien tief blau gefärbt. Beim Eindampfen seiner Lösung scheiden sich kleine würfelförmige Krystalle ab, die sich zu hohlen vierseitigen Pyramiden gruppiren. Selten und nur bei Gegenwart anderer Körper, bisweilen aus Harn, krystallirt es in regulären Octaëdern. Unter — 10⁰ krystallisirt es aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser $NaCl + 2H^2O$ in grossen monoklinen Tafeln, die sich über 0⁰ wieder in wasserfreie Würfel verwandeln. Bei Glühhitze schmelzbar und flüchtig. In heissem Wasser nur wenig löslicher als in kaltem (100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 36 Theile, bei Siedhitze 39 Theile; die concentrirte Lösung enthält ungefähr 27 Theile Salz). In Alkohol unlöslich.

Digitized by Google

Chlorlithium LiCl. Krystallisirt wasserfrei in Octaëdern, unter + 10° mit 2 Mol. Krystallwasser. An der Luft zerfliesslich. In Alkohol und einem Gemisch von Alkohol und Aether leicht löslich und dadurch von den anderen Chloriden dieser Gruppe trennbar.

Chlorammonium (*Salmiak*) NH^4Cl. Kommt in geringer Menge in vulkanischen Gegenden vor. Entsteht durch Vereinigung gleicher Volume Ammoniak- und Salzsäuregas. Wird im Grossen gewonnen durch Erhitzen von stickstoffhaltigen Thierstoffen (Horn, Klauen, Knochen etc.), wobei sehr unreines kohlensaures Ammonium sublimirt; dieses wird mit Salzsäure gesättigt, die Lösung eingedampft und der Rückstand durch Sublimation und Krystallisation aus Wasser gereinigt. Eine grosse Menge wird aus dem verschiedene Ammoniumverbindungen enthaltenden Gaswasser (Wasser, durch welches das aus Steinkohlen bereitete Leuchtgas behufs seiner Reinigung geleitet wird) gewonnen, entweder durch Neutralisiren mit Salzsäure und Abdampfen der Lösung, oder besser durch Erhitzen mit Kalkmilch und Auffangen des entweichenden Ammoniakgases in Salzsäure oder Schwefelsäure. Im ersteren Fall wird der durch Verdunsten der Lösung direct gewonnene Salmiak durch Sublimation gereinigt, im letzteren das durch Verdunsten erhaltene schwefelsaure Ammonium durch Mengen mit Kochsalz und Sublimation in Salmiak verwandelt. — Krystallisirt aus Wasser in Octaëdern oder Würfeln, die meist klein und undeutlich und in der Regel federartig gruppirt sind. Sublimirt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, zerfällt dabei aber grösstentheils in Salzsäure und Ammoniak, die sich beim Erkalten wieder vereinigen. Auch beim Kochen seiner wässrigen Lösung entweicht etwas Ammoniak und die Lösung enthält nachher freie Salzsäure. In $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 1 Theil bei Siedhitze löslich, in absolutem Alkohol unlöslich.

Die *Bromide* werden entweder durch Sättigen der kohlensauren Salze mit Bromwasserstoffsäure oder durch Auflösen von Brom in den Lösungen der Hydroxyde bis zur Sättigung, Ein-

Digitized by Google

dampfen, Erhitzen des Rückstandes mit Kohlenpulver und Auslaugen mit Wasser bereitet.

Bromkalium KBr. Glänzende Würfel von 2,4 spec. Gewicht. Leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol löslich.

Bromrubidium RbBr. Würfel mit Octaëderflächen. Nicht zerfliesslich. Bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr in dem gleichen Gewicht Wasser löslich.

Bromnatrium NaBr. Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser in monoklinen Säulen mit 2 Mol. Krystallwasser, aus Lösungen, die über 30° warm sind, in wasserfreien Würfeln.

Bromammonium NH^4Br. Bildet sich neben Stickgas, wenn Brom in überschüssiges wässriges Ammoniak eingegossen wird. — Lange, farblose, leicht lösliche Säulen, die sich an der Luft gelb färben. Sublimirbar.

Die *Jodide* werden im Allgemeinen wie die Bromide bereitet.

Jodkalium KJ. Wird dargestellt durch Neutralisiren von kohlensaurem Kalium mit wässriger Jodwasserstoffsäure; oder durch Zusatz von kohlensaurem Kalium zu einer Lösung von Eisenjodür-jodid (bereitet durch allmählichen Zusatz von 3 Theilen Jod zu 1 Theil Eisenfeilspähne unter Wasser, Filtriren und Versetzen des Filtrats mit noch 1 Theil Jod), Abfiltriren und Eindampfen des Filtrats; oder durch genaues Ausfällen einer Lösung von Jodbaryum (über die Bereitung s. dieses) mit schwefelsaurem Kalium, oder von Jodcalcium mit kohlensaurem Kalium; oder durch Eintragen von so viel Jod in schwach erwärmte Kalilauge, dass diese davon roth gefärbt ist, Zusatz von Kohlenpulver ($^1/_{10}$ vom Gewicht des verbrauchten Jods), Eindampfen, schwaches Glühen des Rückstandes und Auslaugen mit Wasser. Wenn das angewandte kohlensaure Kalium oder Kalihydrat nicht rein war, muss das Jodkalium schliesslich noch durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. — Grosse, farblose, in der Regel undurchsichtige Würfel von 2,9 spec.

Digitized by Google

Gewicht. Bei gewöhnlicher Temperatur in 0,7 Theilen Wasser und in 40 Theilen absolutem Alkohol, viel leichter in wasserhaltigem Alkohol löslich. Schmelzbar und flüchtig. Die wässrige Lösung löst Jod in grosser Menge auf. Verbindet sich mit vielen Metalljodiden zu krystallisirenden Verbindungen. — *Kaliumantimonjodid* $3KJ + 2SbJ^3 + 3H^2O$ wird durch Auflösen von Antimonjodür in Jodkaliumlösung erhalten. — Dunkelbraune, quadratische Blätter. — *Kaliumwismuthjodid* gleicht der Antimonverbindung.

Jodrubidium RbJ. Glänzende Würfel. Wie das Jodkalium in 0,7 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich.

Jodnatrium NaJ. Krystallisirt, wie das Bromnatrium, bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinen Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser, über 40° in wasserfreien Würfeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Verbindet sich wie das Jodkalium mit Metalljodiden.

Jodlithium $LiJ + 3H^2O$. Sehr zerfliessliche Nadeln.

Jodammonium NH^4J. Wird am leichtesten erhalten durch Vermischen der Lösungen von gleichen Molecülen Jodkalium und schwefelsaurem Ammonium, Ausfällen des gebildeten schwefelsauren Kaliums durch Zusatz von Alkohol, Filtriren und Verdunsten des Filtrats. — Farblose Würfel, an der Luft zerfliesslich unter Gelbfärbung. In einem sauerstofffreien Gase unzersetzt sublimirbar. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Giebt mit Metalljodiden ähnliche Verbindungen wie das Jodkalium.

Fluorkalium KFl. Wird durch Neutralisiren von Flusssäure mit kohlensaurem Kalium erhalten. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. Krystallwasser in zerfliesslichen Krystallen, über 35° in wasserfreien Würfeln. Die Lösung greift das Glas an und muss deshalb in Platingefässen verdunstet werden. Verbindet sich mit Fluorwasserstoffsäure und den meisten Metallfluoriden.

Fluorwasserstoff-Fluorkalium KFl + FlH. Krystallisirt aus einer nur zur Hälfte neutralisirten Lösung von Flusssäure in

Digitized by Google

quadratischen Tafeln oder Würfeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter Flusssäure. Spaltet sich erst bei Glühhitze in Fluorkalium und Fluorwasserstoff.

Arsenfluorkalium $KFl + AsFl^5 + {}^1/_2 H^2O$. Wird durch Auflösen von zweifach-saurem arsensaurem Kalium in überschüssiger Flusssäure erhalten. — Kleine, leicht lösliche, rhombische Prismen. Aus seiner mit überschüssigem Fluorkalium versetzten Lösung krystallisirt ein anderes Salz $2(KFl) + AsFl^5 + H^2O$ in grossen glänzenden Prismen. Beide Salze gehen bei wiederholtem Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen in die Oxyfluorverbindungen: $KFl + AsOFl^3 + H^2O$ (spitze, rhombische Tafeln) und $4 KFl + As^2OFl^8 + 3 H^2O$ (glänzende Krystalle) über.

Antimonfluorkalium. Ein Salz $2 KFl + SbFl^3$ wird durch Auflösen von Antimonoxyd in überschüssiger Flusssäure und Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Kalium erhalten. — Blättchen oder spitze Octaëder. In 9 Theilen Wasser löslich. — Die Salze $KFl + SbFl^5$ (dünne Tafeln) und $2 KFl + SbFl^5 + 2 H^2O$ (glänzende, monokline Prismen) werden wie die analogen Arsenverbindungen erhalten.

Borfluorkalium $KFl + BFl^3$. Wird durch Sättigen von Borfluorwasserstoffsäure (S. 106) mit kohlensaurem Kalium erhalten. — Kleine, glänzende Krystalle. In kaltem Wasser schwer löslich (in 70 Theilen), in heissem leichter.

Kieselfluorkalium $2 KFl + SiFl^4$. Entsteht durch Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure (S. 116) zu der Lösung irgend eines Kaliumsalzes als ein amorpher durchscheinender Niederschlag. — Krystallisirt aus heissem Wasser in Octaëdern. In kaltem Wasser sehr schwer löslich (in 833 Theilen von 17°), in heissem leichter (in 105 Theilen von 100°). Wird durch Kalihydrat und kohlensaures Kalium in Fluorkalium und kieselsaures Kalium zersetzt.

Kieselfluorrubidium $2 RbFl + SiFl^4$. Kleine Würfel oder Octaëder. In 614 Theilen Wasser von 20°, in 74 Theilen von 100° löslich.

Digitized by Google

Kieselfluorcäsium $2\,CsFl + SiFl^4$. Glänzende Octaëder oder Würfel. In 166 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich.

Fluornatrium NaFl. Krystallisirt bei langsamem Verdunsten in Würfeln. In kaltem und heissem Wasser ungefähr gleich schwer löslich (in 25 Theilen). Verbindet sich wie das Kaliumsalz mit Fluorwasserstoff und anderen Fluoriden.

Kieselfluornatrium $2\,NaFl + SiFl^4$. Kleine glänzende hexagonale Krystalle. Schwer löslich, aber leichter als das Kaliumsalz (in 153 Theilen Wasser von 17^0 und 40 Theilen von 100^0).

Fluorlithium LiFl. Undeutliche, in Wasser schwer lösliche Krystalle.

Kieselfluorlithium $2\,LiFl + SiFl^4 + H^2O$. Grosse, monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Fluorammonium NH^4Fl. Wird durch Verdunsten einer mit Ammoniak übersättigten und während des Abdampfens beständig ammoniakalisch gehaltenen Lösung von Flusssäure, oder durch Sublimation aus einem innigen Gemenge von 1 Theil Salmiak und 3 Theilen Fluornatrium erhalten. — Kleine prismatische Krystalle, schmelzbar und sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser und an der Luft zerfliesslich. Die wässrige Lösung verliert beim Verdunsten Ammoniak und liefert rhombische Prismen von *Fluorwasserstoff-Fluorammonium* $NH^4Fl + FlH$.

Kieselfluorammonium $2(NH^4Fl) + SiFl^4$. Krystallisirt aus Wasser in regulären, aus Fluorammoniumlösung in hexagonalen Krystallen. In Wasser leicht löslich. Wird durch freies Ammoniak unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt.

Cyankalium K.CN. Ueber die Bildung s. Cyan (S. 124). Wird in reinem Zustande erhalten durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat mit Blausäure oder durch Erhitzen von wasserfreiem Kaliumeisencyanür in einem gut bedeckten eisernen Tiegel und Abgiessen der geschmolzenen Masse von dem abgeschiedenen Kohlenstoffeisen. In weniger reinem

Digitized by Google

Zustande, namentlich mit cyansaurem Kalium verunreinigt, durch Erhitzen eines Gemenges von 8 Theilen wasserfreiem Kaliumeisencyanür mit 3 Theilen wasserfreiem kohlensaurem Kalium in einem eisernen Tiegel und Abgiessen der flüssigen Masse. — Weisse undurchsichtige, krystallinische Masse. Leicht schmelzbar und bei sehr langsamem Erkalten zu würfelförmigen Krystallen erstarrend. In Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol wenig löslich. Zersetzt sich in wässriger Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Kochen unter Bildung von Ammoniak und ameisensaurem Kalium. Nimmt beim Schmelzen an der Luft und beim Erhitzen mit vielen Oxyden Sauerstoff auf und verwandelt sich in cyansaures Kalium. Deshalb kräftiges Reductionsmittel. Sehr giftig.

Cyanrubidium Rb.CN. Kleine, bei Gegenwart von Wasser leicht zersetzbare Würfel.

Cyannatrium Na.CN. Wird wie das Kaliumsalz dargestellt und gleicht diesem in jeder Hinsicht.

Cyanammonium NH^4.CN. Entsteht, wenn Ammoniak über glühende Kohlen geleitet wird. Am leichtesten darstellbar durch Sublimation eines innigen Gemenges von Cyankalium oder Kaliumeisencyanür mit trocknem Salmiak. In wässriger Lösung wird es durch Sättigen von Blausäure mit Ammoniak oder durch Destillation einer mit Salmiak vermischten Lösung von Kaliumeisencyanür erhalten. — Farblose Würfel, die nach Ammoniak und Blausäure riechen und schon bei 40^0 sich verflüchtigen. Wenig beständig, verwandelt sich beim Aufbewahren schon nach kurzer Zeit in eine dunkelbraune Masse.

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Die normalen Oxyde der fünf Elemente, M^2O, sind in reinem Zustande wenig bekannt. Sie entstehen beim Erhitzen der Metalle in trockner Luft oder trocknem Sauerstoff, aber dabei bilden sich gleichzeitig Verbindungen mit höherem Sauerstoffgehalt, *Superoxyde*, von denen sie nicht getrennt werden können. Sie entstehen auch durch Erhitzen der salpetersauren

Digitized by Google

Salze, aber bei der zur vollständigen Zersetzung erforderlichen sehr hohen Temperatur werden alle Gefässe angegriffen; leichter erhält man sie durch Glühen der salpetersauren Salze mit überschüssigem, fein zerschnittenem Kupferblech in einem eisernen Tiegel, aber in diesem Falle ist wieder ihre Trennung von dem gleichzeitig gebildeten Kupferoxyd nicht möglich.

Kaliumoxyd (*Kali*) K^2O. Wird am reinsten durch Erhitzen von 48 Theilen Kaliumhydroxyd mit 39 Theilen Kalium in einer Wasserstoffatmosphäre erhalten. — Weisse Masse. Schmilzt bei Rothglühhitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. Zieht mit grösster Begierde Wasser an und verbindet sich beim Zusammentreffen damit unter heftiger Reaction, wenn wenig Wasser vorhanden ist unter Feuererscheinung, zu Hydroxyd.

Kaliumhydroxyd (*Kalihydrat, Aetzkali*).
KOH.

Bildung und Darstellung. Bei der Einwirkung von Kalium auf Wasser. Durch Zersetzung von kohlensaurem Kalium mit Kalkhydrat oder von schwefelsaurem mit Barythydrat. Am leichtesten darstellbar durch allmähliches Eintragen von gelöschtem Kalk ($^1/_2$ Theil) in eine siedende Lösung von kohlensaurem Kalium (1 Theil in 10—12 Theilen Wasser). Die Operation muss in einem eisernen oder besser noch in einem silbernen Gefäss ausgeführt werden. Wenn eine herausgenommene klare Probe auf Zusatz von Säuren keine Kohlensäure mehr entwickelt, lässt man absetzen, hebert die klare Flüssigkeit ab, dampft in einer Silberschale ab und erhitzt schliesslich zum Schmelzen. — Oder man laugt die durch Erhitzen von salpetersaurem Kalium mit Kupfer (s. oben) erhaltene Masse mit Wasser aus und dampft ein. Das käufliche Kalihydrat ist in der Regel mit Kalisalzen verunreinigt. Um es davon zu trennen, wird es in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung von den unlöslichen Salzen getrennt und eingedampft.

Eigenschaften. Weisse, krystallinische, spröde Masse. Leicht schmelzbar, bei hoher Temperatur ohne Zersetzung flüch-

Digitized by Google

tig. Zerfliesst an der Luft rasch unter Absorption von Wasser und Kohlensäure. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung, *Kalilauge,* wirkt höchst ätzend, zerstört viele organische Körper und lässt sich aus diesem Grunde auch nicht durch Papier filtriren. Aus der sehr concentrirten Lösung scheiden sich bei niedriger Temperatur quadratische Tafeln oder Octaëder $KOH + 2 H^2O$ ab. Sehr starke Base.

Rubidiumhydroxyd RbOH und **Cäsiumhydroxyd** CsOH gleichen vollständig dem Kaliumhydroxyd und sind noch stärkere Basen als dieses.

Natriumhydroxyd (*Natronhydrat*) NaOH. Wird wie die Kaliumverbindung dargestellt. Das im Handel vorkommende rohe Aetznatron (*Seifenstein*) wird zum grössten Theil auf ähnliche Weise wie die Soda gewonnen (s. kohlensaures Natrium), nur wendet man eine etwas grössere Menge von Kohle an, laugt die Masse rasch mit Wasser von 50° aus, dampft ein, wobei sich kohlensaures, schwefelsaures und Chlornatrium abscheiden und erhitzt die Mutterlauge davon, um Schwefel- und Cyannatrium zu zerstören unter Zusatz von etwas salpetersaurem Natrium. — Weisse, dem Kaliumhydroxyd fast in jeder Hinsicht gleichende Masse. Zerfliesst an der Luft nicht, sondern wird nur anfänglich feucht und überzieht sich dann mit einer Schicht von kohlensaurem Salz. Aus sehr conc. Lösung scheiden sich bei 0° durchsichtige Krystalle $NaOH + 3^1/_2 H^2O$ ab, welche bei 6° schmelzen.

Lithiumhydroxyd (*Lithionhydrat*) LiOH. Wird wie die anderen Hydroxyde bereitet und gleicht diesen in den meisten Eigenschaften, wird aber an der Luft nicht feucht und löst sich in Wasser weniger leicht.

Ammoniumhydroxyd $NH^4.OH$ ist nicht bekannt und es ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass es in der wässrigen Lösung des Ammoniaks enthalten sei.

Digitized by Google

c. Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Salpetersaures Kalium (*Salpeter*) $NO^3K = NO^2.O.K.$ Kommt in der Natur nirgends in grösseren Ablagerungen vor, ist aber zugleich mit anderen salpetersauren Salzen, namentlich mit salpetersaurem Calcium, in der oberen Erdschicht sehr verbreitet uud bildet sich hier durch Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Körper, welche bei der Fäulniss unter gewöhnlichen Verhältnissen für sich ihren Stickstoff in Form von Ammoniak abgeben, bei Gegenwart von Luft und starken Basen oder kohlensauren Salzen aber salpetersaure Salze bilden. Es wird gewonnen entweder durch directes Auslaugen solcher an Salpeter reichen Erde (namentlich in warmen Ländern, Indien, Persien, Aegypten, Spanien), oder indem man thierische Stoffe mit Asche, Kalk und Erde gemengt, zu Haufen formt, diese von Zeit zu Zeit umarbeitet, mit Harn, Jauche etc. begiesst und nach längerer Zeit mit Wasser auslaugt. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Salpeterlauge wird mit einer wässrigen Lösung von Pottasche versetzt, um die salpetersauren Salze von Calcium, Magnesium etc. zu zersetzen, von dem Niederschlage getrennt, eingedampft und der Salpeter durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Aus dem natürlich vorkommenden salpetersauren Natrium wird es durch Wechselzersetzung mit Chlorkalium, seltener mit Kalihydrat bereitet. Im ersteren Falle entsteht gleichzeitig Chlornatrium, welches sich beim Verdampfen in der Hitze grossentheils abscheidet, während der in heissem Wasser viel leichtere Salpeter gelöst bleibt und erst beim Erkalten krystallisirt; im letzteren Falle wird Natronhydrat als Nebenproduct gewonnen.

Grosse, längsgestreifte, sechsseitige Prismen des rhombischen Systems von eigenthümlichem kühlendem Geschmack. Schmilzt bei 338° und zersetzt sich in höherer Temperatur zunächst unter Abgabe von Sauerstoff in salpetrigsaures Salz, bei fortgesetztem Erhitzen auf sehr hohe Temperatur in Kaliumoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur in 4 Theilen, bei Siedhitze in 0,3—0,4 Theilen Wasser löslich. Wirkt in der Hitze als

Digitized by Google

sehr kräftiges Oxydationsmittel, oxydirt besonders in geschmolzenem Zustande fast alle Elemente, oft sehr rasch und unter Feuererscheinung und Verpuffung.

Das *Schiesspulver* ist ein Gemenge von 75 Theilen Salpeter, 11,5 Theilen Schwefel und 13,5 Theilen Kohle. Beim Entzünden zersetzt es sich in Stickstoff, Kohlensäure-Anhydrid und Schwefelnatrium.

Salpetersaures Rubidium NO^3Rb bildet hexagonale, also mit dem Kaliumsalz nicht isomorphe Krystalle. Ist in kaltem Wasser leichter löslich als der Salpeter (in 2,3 Theilen von 10°).

Salpetersaures Cäsium NO^3Cs. Hexagonale Krystalle. Leicht schmelzbar. In kaltem Wasser schwerer löslich als Salpeter.

Salpetersaures Natrium (*Chilisalpeter*) NO^3Na. Kommt in Peru gemengt mit kleineren Quantitäten anderer Natriumsalze in grossen Lagern vor und kann durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden. — Krystallisirt hexagonal, in stumpfen, Würfeln ähnlichen Rhomboëdern. Schmilzt bei 313°. In Wasser leichter löslich als der Salpeter, bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr dem gleichen Gewicht·Wasser. Wird an der Luft feucht. Verhält sich sonst wie der Salpeter.

Salpetersaures Lithium NO^3Li. Krystallisirt bei 15° in wasserfreien Rhomboëdern, unter 10° in dünnen Prismen mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. In Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich.

Salpetersaures Ammonium $NO^3.NH^4$. Wird durch Neutralisiren von Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium mit Salpetersäure erhalten. — Sechsseitige Säulen des rhombischen Systems (isomorph mit dem Kaliumsalz). Sehr leicht und unter bedeudeutender Wärmeabsorption in Wasser löslich. An der Luft zerfliesslich. Spaltet sich beim Erhitzen in Wasser und Stickoxydul (S. 78).

Salpetrigsaures Kalium NO^2K. Wird dargestellt durch Erhitzen von salpetersaurem Kalium für sich, oder besser von 1 Theil salpetersaurem Kalium mit 2 Theilen Blei unter bestän-


Digitized by Google

digem Umrühren der geschmolzenen Masse, bis alles Blei oxydirt ist. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, das Filtrat, um etwas gelöstes Blei zu fällen, mit Kohlensäure gesättigt, wieder filtrirt, mit Salpetersäure vorsichtig neutralisirt und verdunstet. Es krystallisirt zuerst Salpeter, aus der letzten Mutterlauge das salpetrigsaure Salz. — Sehr kleine, prismatische Krystalle. Zerfliesslich. In absolutem Alkohol unlöslich.

Salpetrigsaures Natrium NO^2Na. Lässt sich wie das Kaliumsalz darstellen. — Farblose, durchsichtige Rhomboëder, weniger zerfliesslich als das Kaliumsalz und in absolutem Alkohol löslich.

Salpetrigsaures Ammonium $NO^2.NH^4$. Bildet sich in kleiner Menge, wenn Wasser in Berührung mit Stickstoff (Luft) bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur verdunstet; bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft, beim Verbrennen des Wasserstoffs und der meisten wasserstoffhaltigen Körper (Holz, Steinkohlen etc.) an der Luft. Rein wird es durch Zersetzen von salpetrigsaurem Silber oder Blei mit Salmiak, Abfiltriren und Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. — Krystallinische, leicht lösliche Masse. Zerfällt beim Erhitzen für sich und beim Kochen seiner wässrigen Lösung in Stickstoff und Wasser.

Chlorsaures Kalium $ClO^3K = Cl.O.O.OK$. Entsteht neben Chlorkalium, wenn in conc. Kalilauge oder eine erwärmte concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium Chlorgas geleitet wird und scheidet sich dabei krystallinisch ab. Wird im Grossen dargestellt durch Sättigen eines mit Wasser zum dünnen Brei angerührten Gemenges von 3 Theilen Kalkhydrat und 1 Theil Chlorkalium mit Chlorgas, Erhitzen zum Sieden und Eindampfen, oder man sättigt 50—60° warme Kalkmilch mit Chlorgas und fügt nachher zu der klaren Lösung von chlorsaurem Calcium und Chlorcalcium die zur Zersetzung des ersteren erforderliche Menge von Chlorkalium. — Glänzende monokline Tafeln oder Blättchen. In 16—17 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 2 Theilen von 100° löslich. Schmilzt bei 334° und

Digitized by Google

zersetzt sich bei 352⁰ in Sauerstoff, Chlorkalium und überchlorsaures Kalium, bei fortgesetztem und stärkerem Erhitzen vollständig in Sauerstoff und Chlorkalium. Bei Gegenwart von Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Kupferoxyd und anderen Körpern entwickelt es schon bei 260—270⁰ Sauerstoff. Sehr kräftiges Oxydationsmittel. Mit Schwefel und manchen Schwefelmetallen, namentlich Schwefelantimon, gemengt, zersetzt es sich beim Reiben und Daraufschlagen unter Explosion und Feuererscheinung. Mit vielen organischen Körpern bildet es Gemenge, die beim Entzünden oft schon durch Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure verpuffen oder rasch und mit glänzender Feuererscheinung verbrennen.

Chlorsaures Rubidium ClO^3Rb. Kleine prismatische Krystalle. In 20—25 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich.

Chlorsaures Natrium ClO^3Na. Entsteht wie das Kaliumsalz, lässt sich aber nicht wie dieses darstellen, weil es wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht von den gleichzeitig gebildeten Chloriden getrennt werden kann. Man bereitet es durch Fällen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure, Abfiltriren, Neutralisiren des Filtrats mit kohlensaurem Natrium und Verdunsten; oder leichter durch Auflösen von $19^1/_2$ Theilen Weinsäure und $18^1/_3$ Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natrium in 160 Theilen heissem Wasser und Zusatz von 16 Theilen chlorsaurem Kalium. Beim Erkalten und Verdunsten scheidet sich zuerst schwer lösliches saures weinsaures Kalium, aus der letzten Mutterlauge chlorsaures Natrium ab. — Grosse, farblose und durchsichtige Krystalle des regulären Systems, die die Polarisationsebene ablenken, und zwar die einen Krystalle nach rechts, die anderen nach links. In gleichen Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $^1/_2$ Theil von 100⁰ löslich. Verhält sich sonst wie das Kaliumsalz.

Chlorsaures Ammonium $ClO^3.NH^4$. Wird wie das Natriumsalz dargestellt. — Farblose, in Wasser leicht lösliche Prismen. Wenig beständig, färbt sich beim Aufbewahren erst gelb un

Digitized by Google

zersetzt sich dann unter heftiger Explosion. Beim Erhitzen auf etwas über 100⁰ findet momentane Zersetzung unter Feuererscheinung statt. Auch beim Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt es sich und entwickelt Stickstoff und Chlor.

Bromsaures Kalium BrO^3K. Wird neben Bromkalium, wie das chlorsaure Salz, durch Zusatz von Brom zu Kalilauge erhalten. Lässt sich am leichtesten durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von 2 At. Brom und 6 Mol. kohlensaurem Kalium darstellen. — Rhomboëder, in Wasser schwer löslich. Sehr ähnlich dem chlorsauren Kalium.

Bromsaures Natrium BrO^3Na. Kleine glänzende Krystalle. In ungefähr 3 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Krystallisirt unter -4^0 in langen vierseitigen Prismen mit Krystallwasser.

Jodsaures Kalium JO^3K. Entsteht wie das chlorsaure Kalium. Wird dargestellt durch Lösen von Jod in Kalilauge und Einleiten von Chlorgas, oder durch Zusatz einer wässrigen Lösung von 2 Mol. übermangansaurem Kalium zu der Lösung von 1 Mol. Jodkalium, oder man vertheilt Jod in Wasser, leitet Chlorgas hindurch, bis alles Jod gelöst ist, fügt dann chlorsaures Kalium (auf 1 Atom angewandtes Jod 1 Mol. ClO^3K) hinzu und erwärmt. Es entwickelt sich Chlor und beim Erkalten krystallisirt reines jodsaures Kalium. — Kleine glänzende reguläre Krystalle. In 13 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Giftig. Zersetzt sich beim Erhitzen in Jodkalium und Sauerstoff, ohne vorherige Bildung von überjodsaurem Salz. Wird seine heiss gesättigte Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich beim Erkalten Verbindungen von jodsaurem Kalium mit Jodsäure: $JO^3K + JO^3H$ (schwer lösliche, dimorphe — rhombische oder monokline — Krystalle) und $JO^3K + 2JO^3H$ (trikline Krystalle) ab; setzt man zu der wässrigen Lösung wenig Salzsäure, so scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $JO^3K + JO^3H + KCl$ ab.

Digitized by Google

Jodsaures Natrium JO^3Na. Wird wie das Kaliumsalz dargestellt. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. Krystallwasser in seideglänzenden, in 11—12 Theilen Wasser löslichen Nadeln, unter 5° mit 5 Mol. Krystallwasser in wasserhellen, rhombischen Säulen. Verbindet sich mit Chlor-, Brom- und Jodnatrium zu gut krystallisirenden Doppelsalzen.

Jodsaures Ammonium $JO^3.NH^4$. Glänzende quadratische Krystalle. In 38 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Zersetzt sich bei 150° unter Zischen in Sauerstoff, Stickstoff, Jod und Wasser.

Ueberchlorsaures Kalium ClO^4K. Entsteht durch vorsichtiges Erhitzen des chlorsauren Salzes, bis die anfangs dünnflüssige Masse teigig und zähflüssig geworden ist und lässt sich durch Behandeln mit kaltem, oder Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht von dem gleichzeitig entstandenen Chlorkalium trennen. Wird aus der Lösung anderer Kaliumsalze durch freie Ueberchlorsäure als krystallinischer Niederschlag gefällt. — Rhombische Säulen. In etwa 70 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 6 Theilen von 100° löslich, in Alkohol unlöslich. Zersetzt sich erst bei ungefähr 400° in Sauerstoff und Chlorkalium.

Ueberchlorsaures Rubidium ClO^4Rb. Kleine harte, glänzende rhombische Krystalle. In Wasser noch schwerer löslich als das Kaliumsalz (in 92 Theilen von 21°).

Ueberchlorsaures Natrium ClO^4Na. Nur durch Neutralisiren von freier Ueberchlorsäure mit Natronlauge oder kohlensaurem Natrium darstellbar. — Sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Krystalle. Auch in Alkohol löslich.

Ueberchlorsaures Lithium ClO^4Li. Zerfliessliches, auch in Alkohol leicht lösliches Salz.

Ueberchlorsaures Ammonium $ClO^4.NH^4$. Wird wie das Natriumsalz dargestellt. — Grosse rhombische Krystalle, in Wasser viel leichter löslich als das Kaliumsalz, aber nicht zerfliesslich.

Digitized by Google

Ueberbromsaures Kalium BrO^4K. Scheidet sich auf Zusatz von Kalilauge oder Chlorkalium zu einer conc. Lösung von Ueberbromsäure ab. — Grosskrystallinischer Niederschlag. In Wasser leichter löslich als überchlorsaures, aber schwerer als chlorsaures Kalium.

Ueberjodsaures Kalium JO^4K. Wird durch Einleiten von Chlor in eine erhitzte Lösung von jodsaurem Kalium in Kalilauge erhalten. — Kleine rhombische Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (in ungefähr 300 Theilen bei gewöhnlicher Temperatur). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 250—300° vollständig in jodsaures Kalium und Sauerstoff, bei höherer Temperatur in Sauerstoff und Jodkalium. Beim Erhitzen seiner wässrigen, mit Jod versetzten Lösung auf 160° liefert es jodsaures Kalium und Jodsäure. Aus seiner mit Kalilauge versetzten und eingedampften Lösung krystallisirt ein Salz $J^2O^9K^4 + 9\,H^2O$ (oder $JO^4K + KOH + 4\,H^2O$) in durchsichtigen monoklinen Krystallen, welches bei 100° sein Wasser verliert, bei höherer Temperatur Sauerstoff abgiebt und ein Gemenge von Jodkalium und Kaliumhydroxyd hinterlässt.

Ueberjodsaures Natrium $JO^4Na + 3\,H^2O$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von jodsaurem Natrium in Natronlauge scheidet sich ein schwer lösliches Salz $J^2O^9Na^4 + 3\,H^2O$ (oder $JO^4Na + NaOH + H^2O$) ab, welches durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und Verdunsten der Lösung in das normale Salz übergeht. — Farblose, durchsichtige, hexagonale Krystalle. In 12 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Verliert bei 100° sein Krystallwasser und geht bei 275° unter Abgabe von Sauerstoff in jodsaures Natrium über.

Unterchlorigsaures Kalium ClOK und **unterchlorigsaures Natrium** ClONa sind nur in wässriger Lösung bekannt. Diese erhält man durch Neutralisiren von unterchloriger Säure mit den Hydroxyden oder durch Ausfällen einer Lösung des Calciumsalzes (s. Chlorkalk) mit kohlensaurem Kalium oder Natrium. Beim Eindampfen der Lösung zersetzen sie sich in Chlormetalle

Digitized by Google

und chlorsaure Salze. Ihre Lösungen wirken bleichend, besonders stark aber erst nach Zusatz einer Säure. Die stark riechenden, und ohne Säurezusatz stark bleichend und zerstörend wirkenden Flüssigkeiten, welche durch Einleiten von Chlor in die Lösungen von kohlensaurem Kalium oder Natrium erhalten werden (eau de Javelle, eau de Labarraque) sind keine Lösungen der Salze, sondern enthalten freie unterchlorige Säure.

Kohlensaures Kalium. 1) *Neutrales* $CO^3K^2 = CO(OK)^2$. Ist der wesentlichste Bestandtheil der Pflanzenaschen. Werden diese mit Wasser ausgelaugt, so erhält man eine Lösung, die ausser kohlensaurem Kalium noch kleinere Mengen von kohlensaurem Natrium, Chlorkalium, Chlornatrium und schwefelsaurem Kalium enthält. Der durch Eindampfen dieser Lösung erhaltene und geglühte Rückstand ist die rohe *Pottasche* des Handels. Beim Behandeln derselben mit kaltem Wasser wird daraus vorzugsweise kohlensaures Kalium mit kleineren Mengen der fremden Salze ausgezogen. Beim Verdampfen dieser Lösung scheidet sich schwefelsaures Kalium ab. Wird dieses entfernt, so krystallisirt beim Erkalten fast reines kohlensaures Kalium, *gereinigte Pottasche*, aus, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser vollständig gereinigt werden kann. In ganz reinem Zustande erhält man es am leichtesten durch Glühen von Weinstein, Auslaugen mit Wasser und Eindampfen. — Krystallisirt aus Wasser in langen zugespitzten monoklinen Säulen mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die bei 100^0 nur $^1/_2$ Mol. Wasser abgeben, bei höherer Temperatur sich aber in ein wasserfreies, weisses, körniges Pulver verwandeln. Schmelzbar und bei starker Glühhitze unzersetzt flüchtig. Zerfliesslich an der Luft. In Wasser leicht unter Wärmeentwicklung löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. In Alkohol unlöslich.

2) *Saures* $CO^3HK = CO\begin{cases}OH\\OK\end{cases}$. Entsteht, wenn über das neutrale Salz, oder besser über das durch Erhitzen von Weinstein erhaltene Gemenge desselben mit Kohle, oder in die concentrirte Lösung Kohlensäure-Anhydrid geleitet wird. Bei

Digitized by Google

Anwendung von verkohltem Weinstein wird die Masse mit wenig Wasser von 60° ausgelaugt. Lässt sich auch leicht erhalten durch Auflösen von 1 Theil neutralem Salz in $1\,^1/_4$ Theil Wasser, Zusatz von $^1/_2$ Theil käuflichem kohlensauren Ammonium und gelindes Erwärmen. Beim Erkalten krystallisirt es aus. — Monokline Säulen. Wasserfrei. In 3—4 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Beim Erhitzen für sich und beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung auf 80° zersetzt es sich in neutrales Salz, Kohlensäure-Anhydrid und Wasser.

Kohlensaures Rubidium. Das *neutrale* Salz $CO^3Rb^2 + H^2O$ bildet undeutliche, stark alkalisch reagirende Krystalle. Schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und hinterlässt das wasserfreie Salz als sandartiges Pulver. Leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol löslich. An der Luft zerfliesst es und verwandelt sich dann durch Absorption von Kohlensäure in das *saure* Salz CO^3HRb, welches in glasglänzenden, nicht zerfliesslichen Prismen krystallisirt.

Kohlensaures Cäsium. Das neutrale sowohl, wie das saure Salz gleichen vollständig den Rubidiumsalzen.

Kohlensaures Natrium. 1) *Neutrales* CO^3Na^2. Ist in den Pflanzenaschen enthalten, in vorwiegender Menge jedoch nur in der Asche von Seepflanzen und den auf Salzboden wachsenden Salsola- und Salicornia-Arten. Wittert in manchen Gegenden, z. B. in den Steppen und Haiden Ungarns aus dem Erdboden aus und bleibt beim Verdunsten der in diesen Gegenden vorkommenden Sümpfe und Landseen zurück. Wird im Grossen in den Sodafabriken aus Kochsalz bereitet. Durch Behandlung mit Schwefelsäure wird dieses zunächst in Salzsäure und schwefelsaures Kalium zersetzt und letzteres mit dem gleichen Gewicht von kohlensaurem Calcium (gepulvertem Kalkstein) und etwas mehr als dem halben Gewicht Kohle (zerkleinerter Steinkohle oder Braunkohle) gemengt, auf dem Heerde eines Flammofens geglüht. Unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet sich eine dickbreiartige Masse, die im Wesentlichen aus kohlensaurem Natrium, Schwefelcalcium und Calciumoxysulfid

Digitized by Google

besteht. Sie wird noch glühend aus dem Ofen herausgezogen. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer harten, blasigen, grauen, schlackenähnlichen Masse, die mit Wasser von 40—50° ausgelaugt wird. Die geklärte wässrige Lösung wird eingedampft und entweder vollständig entwässert, als *calcinirte Soda,* oder krystallisirt in den Handel gebracht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser lässt sich daraus reines kohlensaures Natrium erhalten. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Krystallwasser in grossen monoklinen Krystallen, die an der Luft verwittern, bei 50° in ihrem Krystallwasser schmelzen und eine klare Flüssigkeit bilden, welche bei fortgesetztem Erhitzen ein pulveriges Salz $CO^3Na^2 + H^2O$ abscheidet. Aus Lösungen von 30—50° Temperatur krystallisirt es mit 7 Mol. Krystallwasser in rhombischen Krystallen. Leicht löslich in Wasser, am reichlichsten in Wasser von 38° (100 Theile Wasser lösen bei 0° 7 Theile, bei 15° 16 Theile, bei 38° 51 Theile und beim Siedepunct [104°] 45 Theile des wasserfreien Salzes). Das wasserfreie Salz schmilzt bei starker Glühhitze und ist bei Weissglühhitze flüchtig.

2) *Saures* CO^3HNa. Ist in manchen Mineralwassern enthalten. Wird im Grossen bereitet durch Leiten von Kohlensäure-Anhydrid über ein Gemenge von 3 Theilen wasserfreier und 1 Theil krystallisirter Soda. — Monokline, wasserfreie Krystalle. In 10—11 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Verhält sich wie das Kaliumsalz. Wird seine Lösung rasch eingekocht und abgekühlt, so scheiden sich kleine durchsichtige, monokline Prismen von sogenanntem *anderthalb kohlensaurem Natrium* $CO^3Na^2 + 2(CO^3HNa) + 2H^2O$ ab, welches sich auch aus den Natronseen in Afrika und Amerika absetzt und unter den Namen »Trona« und »Urao« in den Handel gebracht wird.

Kohlensaures Kalium-Natrium $CO\begin{cases}OK\\ONa\end{cases} + 6H^2O$. Krystallisirt aus den gemischten Lösungen beider Salze nach dem Eindampfen. — Monokline Säulen. In Wasser leicht löslich. Ver-

Digitized by Google

wittert an trockner Luft, wird bei 100⁰ wasserfrei und schmilzt bei Glühhitze leichter als das Kalium- oder Natriumsalz.

Kohlensaures Lithium CO^3Li^2. Wird aus der concentrirten Lösung von Chlorlithium oder salpetersaurem Lithium durch die kohlensauren Salze von Kalium, Natrium und Ammonium ausgefällt. — Weisses krystallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol unlöslich. Verliert bei starker Glühhitze etwas Kohlensäure-Anhydrid. Eignet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit vortrefflich zur Trennung des Lithiums von Kalium und Natrium.

Kohlensaures Ammonium. Entsteht beim Erhitzen vieler stickstoffhaltiger organischer Körper (s. Salmiak S. 132).

1) *Neutrales* $CO^3(NH^4)^2$. Scheidet sich als krystallinisches Pulver ab, wenn in eine conc. Lösung des käuflichen Salzes (s. unten) Ammoniakgas geleitet wird; in grösseren Krystallen, flachen Prismen oder Tafeln, beim Stehen einer in der Wärme bereiteten Lösung des käuflichen Salzes in verdünntem wässrigem Ammoniak. — Riecht und schmeckt stark ammoniakalisch. Wenig beständig. Verliert an der Luft rasch Ammoniak und hinterlässt eine feuchte, aus dem sauren Salze bestehende Masse. Spaltet sich schon bei 58⁰ in Ammoniak, Kohlensäure-Anhydrid und Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur in dem gleichen Gewicht Wasser löslich. Wenig löslich in conc. wässrigem Ammoniak.

2) *Saures* CO^3HNH^4. Kommt krystallisirt in Guanolagern vor. Bleibt zurück, wenn das käufliche Salz längere Zeit an der Luft liegt oder mit wenig Wasser behandelt wird; scheidet sich ab, wenn die conc. Lösung desselben stark abgekühlt oder mit Alkohol vermischt oder mit Kohlensäuregas gesättigt wird. — Harte, glänzende rhombische Prismen. Sublimirt schon bei 60—65⁰. In ungefähr 8 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Die Lösung verliert beim Stehen an der Luft Kohlensäure und schäumt bei gelindem Erwärmen stark auf.

Digitized by Google

3) *Käufliches* (*Anderthalb*). Wird im Grossen durch Sublimation eines Gemenges von Salmiak oder schwefelsaurem Ammonium mit kohlensaurem Calcium bereitet. — Durchscheinende, krystallinische Masse, äusserlich meistens mit einer undurchsichtigen Schicht von saurem Salz umgeben. Es hat nicht immer dieselbe Zusammensetzung, ist aber meistens dem sogenannten anderthalb kohlensauren Natrium analog, nach der Formel $CO^3(NH^4)^2 + 2(CO^3HNH^4)$ zusammengesetzt. Es riecht stark nach Ammoniak und verwandelt sich an der Luft in das saure Salz.

Schwefelsaures Kalium. 1) *Neutrales* $SO^4K^2 = SO^2(OK)^2$. Wird im Grossen als Nebenproduct bei vielen chemischen Operationen gewonnen. — Kleine, farblose, rhombische Krystalle von bitterlich salzigem Geschmack. Wasserfrei. Verknistert beim Erhitzen und schmilzt bei starker Rothglühhitze. In 10 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 4 Theilen von 100° löslich.

2) *Saures* $SO^4HK = SO^2\begin{cases}OK\\OH\end{cases}$. Wird als Nebenproduct bei der Bereitung der Salpetersäure (s. S. 84) und durch Erhitzen von 13 Theilen des neutralen Salzes mit 8 Theilen conc. Schwefelsäure erhalten. — Aus seiner conc., überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Lösung krystallisirt es in tafelförmigen rhombischen Krystallen. Leicht schmelzbar (bei ungefähr 200°) und beim langsamen Erkalten zu monoklinen Krystallen erstarrend. In Wasser leicht löslich. Aus der verdünnten Lösung krystallisirt neutrales Salz aus. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunct geht es unter Abgabe von Wasser zuerst in *pyroschwefelsaures Kalium* $S^2O^7K^2$ über, welches sich bei ungefähr 600° in neutrales schwefelsaures Kalium und Schwefelsäure-Anhydrid spaltet.

Schwefelsaures Rubidium. 1) *Neutrales* SO^4Rb^2. Grosse, glasglänzende harte Krystalle des rhombischen Systems. In Wasser leichter löslich, als das Kaliumsalz. — 2) *Saures*

Digitized by Google

SO^4HRb. Kurze rhombische Prismen. Verhält sich wie das Kaliumsalz.

Schwefelsaures Cäsium. 1) *Neutrales* SO^4Cs^2. Undeutliche harte, bündelförmig gruppirte Krystalle. In Wasser leicht löslich. — 2) *Saures* SO^4HCs. Kleine, kurze rhombische Prismen.

Schwefelsaures Natrium. 1) *Neutrales* (Glaubersalz) $SO^4Na^2 + 10 H^2O$. Kommt wasserfrei (Thenardit) und wasserhaltig in Lagern in der Natur vor. In vielen Mineralwassern gelöst. Wird im Grossen für die Sodabereitung (S. 148) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz bereitet, und als Nebenproduct bei der Gewinnung von Kochsalz aus Salinen- und Meerwasser und bei vielen technisch-chemischen Operationen gewonnen. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Krystallwasser in grossen, farblosen, monoklinen Säulen, die an der Luft verwittern und bei 33⁰ im Krystallwasser schmelzen. Leicht löslich in Wasser, am leichtesten bei 33⁰. 100 Theile Wasser lösen bei 0⁰ nur 12 Theile, bei 18⁰ 48 Theile, bei 33⁰ dagegen 322 Theile des wasserhaltigen Salzes (entsprechend 50,6 Theilen wasserfreiem Salz). Die bei 33⁰ gesättigte Lösung scheidet beim Erwärmen wasserfreies Salz in kleinen rhombischen Octaëdern aus und so wird es immer aus Lösungen erhalten, die über 40⁰ warm sind. Bildet beim langsamen Erkalten und gehinderten Zutritt der Luft leicht übersättigte Lösungen, die durch Einwerfen eines kleinen Krystalles des Salzes, durch Berührung mit eckigen Körpern, durch einen raschen Luftstrom etc. unter Freiwerden von Wärme krystallisiren. Aus solchen übersättigten Lösungen scheidet sich unter 12⁰ zuweilen, entweder freiwillig oder auf Zusatz von Alkohol ein Salz mit 7 Mol. Krystallwasser ab.

2) *Saures* SO^4HNa. Wird wie das Kaliumsalz bereitet. — Krystallisirt beim Eindampfen seiner Lösung bei 50⁰ wasserfrei in triklinen Krystallen, bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. Krystallwasser in monoklinen Prismen. Verhält sich wie das Kaliumsalz.

Schwefelsaures Kalium-Natrium $SO^4KNa + SO^4K^2$. Krystallisirt aus einer gemischten Lösung beider Salze und setzt

Digitized by Google

sich zuweilen bei der Jodbereitung aus Kelp (s. S. 32) aus den Mutterlaugen ab. — Hexagonale Tafeln.

Schwefelsaures Lithium $SO^4Li^2 + H^2O$. Monokline prismatische oder tafelförmige, leicht lösliche Krystalle.

Schwefelsaures Ammonium. 1) *Neutrales* $SO^4(NH^4)^2$. Wird im Grossen durch Einleiten des aus dem Gaswasser mit Kalk frei gemachten Ammoniaks (s. Salmiak S. 132) in Schwefelsäure gewonnen. — Farblose, rhombische Krystalle. In ungefähr 2 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 1 Theil von 100° löslich. Schmilzt bei 140° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in Ammoniak, Stickstoff, Wasser und sublimirendes schwefligsaures Ammonium.

2) *Saures* SO^4HNH^4. Krystallisirt aus einer Lösung des neutralen Salzes in conc. Schwefelsäure in rhombischen Krystallen.

Schwefelsaures Kalium-Ammonium SO^4KNH^4. Wird durch Eindampfen einer gemischten Lösung gleicher Mol. beider Salze erhalten. — Glänzende Schuppen.

Schwefelsaures Natrium-Ammonium $SO^4NaNH^4 + 2H^2O$. Lässt sich wie das vorige Salz darstellen. Krystallisirt auch nach dem Eindampfen gemischter Lösungen von schwefelsaurem Natrium und Salmiak oder von Kochsalz und schwefelsaurem Ammonium. — Farblose, luftbeständige Krystalle. In 2 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich.

Selensaures Kalium SeO^4K^2. Wird dargestellt durch Schmelzen von Selenigsäure-Anhydrid oder selenigsaurem Kalium mit Salpeter, Lösen der Masse in Wasser und Eindampfen. — Gleicht fast in jeder Hinsicht dem schwefelsauren Kalium, unterscheidet sich von diesem aber dadurch, dass es in wässriger Lösung mit Salzsäure erwärmt, unter Chlorentwicklung in selenigsaures Kalium übergeht.

Selensaures Natrium $SeO^4Na^2 + 10H^2O$. Lässt sich wie das Kaliumsalz bereiten. — Vollständig ähnlich dem Glaubersalz. Aus seiner über 40° warmen Lösung krystallisirt es, wie dieses, wasserfrei.

Digitized by Google

Tellursaures Kalium. 1) *Neutrales* TeO^4K^2. Durch Sättigen von kohlensaurem Kalium mit Tellursäure. — Rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Kalilauge. 2) *Saures* $TeO^4HK + 1\frac{1}{2}H^2O$. In kaltem Wasser schwerer, in heissem leichter lösliche Krystalle. Verwandelt sich schon unterhalb der Rothglühhitze unter Abgabe von Wasser in eine gelbe Masse, aus der Wasser das neutrale Salz auszieht unter Zurücklassung eines in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen gelben Salzes (Te^2O^7HK?).

Tellursaures Natrium. Das neutrale sowohl, wie das saure Salz gleichen den entsprechenden Kaliumsalzen.

Tellursaures Ammonium $TeO^4(NH^4)^2$ scheidet sich ab, wenn zu der siedenden Lösung des Kaliumsalzes Salmiak- und Ammoniaklösung gesetzt wird. — In reinem Wasser leicht, in ammoniakalischem schwer lösliche Krystalle.

Schwefligsaures Kalium. 1) *Neutrales* $SO^3K^2 + 2H^2O$. Entsteht, wenn Schwefligsäure-Anhydrid in eine Lösung von kohlensaurem Kalium geleitet wird, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. — Monokline Krystalle. In Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft etwas zerfliesslich. Seine Lösung reagirt alkalisch und schmeckt bitter. Zersetzt sich beim Erhitzen in schwefelsaures Kalium, Schwefelkalium und Kali.

2) *Saures* SO^3HK. Wird durch vollständiges Sättigen einer ziemlich conc. Lösung von kohlensaurem Kalium mit Schwefligsäure-Anhydrid erhalten. — Grosse, durchsichtige, monokline Krystalle. In Wasser leicht löslich. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Alkohol als eine weisse, aus nadelförmigen Krystallen bestehende Masse gefällt. Riecht nach Schwefligsäure-Anhydrid. — Wird durch eine heisse conc. Lösung von kohlensaurem Kalium Schwefligsäure-Anhydrid geleitet, bis das Aufbrausen aufhört, so scheiden sich monokline Krystalle von sogenanntem *wasserfreiem schwefligsaurem Kalium* $S^2O^5K^2$ ab, die als das Salz einer in freiem Zustande nicht darstellbaren Säure $O<\begin{smallmatrix}SO.OH\\SO.OH\end{smallmatrix}$ anzusehen sind.

Digitized by Google

Schwefligsaures Natrium. 1) *Neutrales* $SO^3Na^2 + 7H^2O$. Monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erwärmen seiner Lösung und, bei Gegenwart von Natriumhydroxyd, auch aus kalten Lösungen scheidet es sich in wasserfreien Krystallen ab. 2) *Saures* SO^3HNa. Kleine glänzende, leicht lösliche Prismen. An der Luft giebt es Schwefligsäure-Anhydrid ab und verwandelt sich leicht in schwefelsaures Natrium. Ein Salz $S^2O^5Na^2$ wird wie das analoge Kaliumsalz erhalten.

Schwefligsaures Ammonium. 1) *Neutrales* $SO^3(NH^4)^2 + H^2O$. Wird durch Zusatz von Alkohol aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Schwefligsäure-Anhydrid gefällt. — Monokline, leicht lösliche Krystalle. — Beim freiwilligen Verdunsten einer mit Schwefligsäure-Anhydrid gesättigten Lösung dieses Salzes über Schwefelsäure krystallirt nicht das saure Salz, sondern das Salz $S^2O^5(NH^4)^2$ in zerfliesslichen rhombischen Krystallen.

Selenigsaures Kalium SeO^3K^2 und **selenigsaures Natrium** SeO^3Na^2 sind undeutliche, sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Krystalle.

Tellurigsaures Kalium TeO^3K^2 und **tellurigsaures Natrium** TeO^3Na^2 werden durch Zusammenschmelzen der kohlensauren Salze mit Tellurigsäure-Anhydrid erhalten und bilden krystallinische Massen. — Wenn Tellurigsäure-Anhydrid einige Zeit mit Lösungen von kohlensaurem Kalium oder Natrium gekocht wird, so scheiden die heiss filtrirten Lösungen beim Erkalten glänzende Krystallkörner von $Te^2O^5HK + 1\frac{1}{2}H^2O$ und $Te^2O^5HNa + 2H^2O$ ab, die durch Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Tellurigsäure-Anhydrid in saure tellurigsaure Salze verwandelt werden.

Unterschwefelsaures (*dithionsaures*) **Kalium** $S^2O^6K^2$. Wird durch genaues Ausfällen einer Lösung von unterschwefelsaurem Baryum mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kalium, Abfiltriren und Eindampfen des Filtrats erhalten. Entsteht auch beim Kochen einer Lösung von neutralem schwefligsaurem

Digitized by Google

Kalium mit feinem Braunsteinpulver. — Farblose, hexagonale Krystalle. In ungefähr 16 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $1^1/_2$ Theilen von 100^0 löslich. Verknistert beim Erhitzen und zersetzt sich in Schwefligsäure-Anhydrid und schwefelsaures Kalium.

Unterschwefelsaures Rubidium $S^2O^6Rb^2$. Harte, glasglänzende, hexagonale Krystalle.

Unterschwefelsaures Natrium $S^2O^6Na^2 + 2H^2O$. Wird wie das Kaliumsalz bereitet. — Grosse, wasserhelle, rhombische Säulen. In Wasser leicht löslich.

Unterschwefelsaures Lithium $S^2O^6Li^2 + 2H^2O$. Grosse, rhombische Prismen. In Wasser leicht löslich, etwas zerfliesslich.

Unterschwefelsaures Ammonium $S^2O^6(NH^4)^2 + H^2O$. Farblose, in Wasser leicht lösliche, haarförmige Krystalle.

Unterschwefligsaures (*dithionigsaures*) **Kalium** $S^2O^3K^2 + 1^1/_2H^2O$. Entsteht beim Kochen einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium mit Schwefelblumen und neben Schwefelkalium beim Auflösen von Schwefel in Kalilauge. Wird die auf die letztere Weise erhaltene Lösung mit Schwefligsäure-Anhydrid gesättigt, so geht auch das zuerst gebildete Schwefelkalium in unterschwefligsaures Salz über. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser in grossen, farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Rhombenoctaëdern, aus Lösungen, die über 30^0 warm sind, in dünnen vierseitigen, wahrscheinlich wasserfreien Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen in schwefelsaures Kalium und Schwefelkalium.

Unterschwefligsaures Natrium $S^2O^3Na^2 + 5H^2O$. Bildet sich wie das Kaliumsalz und wird so im Grossen dargestellt. — Grosse monokline Krystalle. In Wasser leicht löslich. An feuchter Luft etwas zerfliesslich. Schmilzt bei 56^0 in seinem Krystallwasser, verliert dieses bei 100^0 und zersetzt sich bei höherer Temperatur wie das Kaliumsalz. Die wässrige Lösung löst Chlor-, Brom- und Jodsilber (wird deshalb in der Photo-

Digitized by Google

graphie zum Fixiren des Bildes und bei der Silbergewinnung angewandt).

Unterschwefligsaures Ammonium $S^2O^3(NH^4)^2$. Leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche rhombische Tafeln.

Phosphorsaures Kalium. 1) *Neutrales* $PO^4K^3 = PO(OK)^3$. Wird durch schwaches Glühen von 2 Mol. Phosphorsäure mit 3 Mol. kohlensaurem Kalium, Auflösen in Wasser und Eindampfen der Lösung erhalten. — Kleine farblose, in Wasser sehr leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche Krystalle.

2) *Einfach-saures* $PO^4HK^2 = PO\begin{cases} OH \\ (OK)^2 \end{cases}$. Nicht genau bekannt.

3) *Zweifach-saures* $PO^4H^2K = PO\begin{cases} (OH)^2 \\ OK \end{cases}$. Wird durch Vermischen einer Lösung von kohlensaurem Kalium mit Phosphorsäure bis zur stark sauren Reaction und Eindampfen der Lösung erhalten. — Grosse farblose Krystalle des quadratischen Systems. In Wasser leicht löslich.

Phosphorsaures Natrium. 1) *Neutrales* $PO^4Na^3 + 12H^2O$. Wird durch Erhitzen von 1 Mol. des einfach-sauren Salzes mit 1 Mol. Natriumhydroxyd oder $^1/_2$ Mol. kohlensaurem Natrium, oder durch Eindampfen der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung des einfach-sauren Salzes erhalten. — Dünne, sechsseitige Prismen. Schmilzt schon unter 100^0 in seinem Krystallwasser. In ungefähr 2 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch und absorbirt an der Luft Kohlensäure, wodurch das Salz in das einfach-saure verwandelt wird.

2) *Einfach-saures* $PO^4HNa^2 + 12H^2O$. Entsteht, wenn man Phosphorsäure mit kohlensaurem Natrium bis zum Beginn der alkalischen Reaction versetzt. Wird im Grossen aus Knochenasche dargestellt. Diese wird durch Digestion mit der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Lösung durch Filtration und Verdampfen möglichst vom schwefelsauren Calcium befreit, dann mit kohlensaurem Natrium bis

Digitized by Google

zur schwach alkalischen Reaction versetzt, filtrirt, das Filtrat zur Krystallisation verdunstet und das abgeschiedene Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. — Monokline Säulen, die leicht verwittern. In $4^1/_2$—5 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, viel leichter in heissem löslich. Die Lösung reagirt alkalisch und absorbirt Kohlensäure-Anhydrid in viel grösserer Menge als reines Wasser, ohne dass jedoch das Salz dadurch verändert wird. — Aus Lösungen, die über 30° warm sind, krystallisirt das Salz mit nur 7 Mol. Krystallwasser in nicht verwitternden Krystallen.

3) *Zweifach-saures* $PO^4H^2Na + H^2O$. Ist im Harn enthalten. Entsteht aus dem einfach-sauren Salz, wenn man die Lösung desselben mit so viel Phosphorsäure versetzt, dass eine Probe durch Chlorbaryum nicht mehr gefällt wird und dann eindampft. — Rhombische Säulen. In Wasser leicht löslich. Die Lösung reagirt sauer.

Phosphorsaures Kalium-Natrium $PO^4HKNa + 7\,H^2O$. Krystallisirt aus einer mit kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzten Lösung des zweifach-sauren Kaliumsalzes. — Monokline, leicht lösliche Krystalle.

Phosphorsaures Lithium. 1) *Neutrales* $PO^4Li^3 + {}^1/_2\,H^2O$. Wird durch Zusatz von einfach-saurem phosphorsaurem Natrium zu der Lösung eines Lithiumsalzes in der Kälte langsam, beim Erhitzen sofort gefällt. Die Fällung des Lithiums ist vollständig, wenn gleichzeitig noch Natronlauge oder kohlensaures Natrium hinzugesetzt wird. — Weisses, krystallinisches Pulver. In Wasser sehr schwer löslich (in 2500 Theilen von gewöhnlicher Temperatur), noch schwerer in ammoniakhaltigem. — Eignet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit zur quantitativen Bestimmung des Lithiums und zur Trennung desselben von Kalium und Natrium.

2) *Zweifach-saures* PO^4H^2Li. Entsteht, wenn das neutrale Salz oder kohlensaures Lithium in überschüssiger Phosphorsäure gelöst und die Lösung verdunstet wird. — Grosse, sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Krystalle. Sauer reagirend.

Digitized by Google

Phosphorsaures Ammonium. 1) *Neutrales* $PO^4(NH^4)^3 + 3H^2O$. Ist zuweilen im Guano enthalten. Entsteht, wenn die conc. Lösung des einfach-sauren Salzes mit Ammoniak versetzt wird. Kleine, nadel- oder säulenförmige Krystalle. Geht an der Luft, unter Verlust von Ammoniak in einfach-saures, bei längerem Kochen mit Wasser in zweifach-saures Salz über. Hinterlässt beim Glühen ebenso wie die beiden anderen Salze reine Metaphosphorsäure.

2) *Einfach-saures* $PO^4H(NH^4)^2$. Wird durch Eindampfen einer beständig schwach ammoniakalisch gehaltenen Lösung von Phosphorsäure bereitet. — Grosse, wasserhelle, monokline Krystalle. In Wasser leicht löslich. Verliert an der Luft langsam Ammoniak.

3) *Zweifach-saures* $PO^4H^2(NH^4)$. Wird immer erhalten, wenn eine mit nicht überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von Phosphorsäure eingedampft wird. — Luftbeständige Quadratoctaëder.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium (Phosphorsalz, sal microcosmicum) $PO^4HNa(NH^4) + 4H^2O$. Ist im Guano und in Fäulniss übergegangenen Harn enthalten. Krystallisirt beim Erkalten einer Lösung von 6 Theilen einfach-saurem phosphorsaurem Natrium und 1 Theil Salmiak in 2 Theilen heissem Wasser. — Grosse, wasserhelle, monokline Krystalle. Schmilzt leicht unter Verlust von Wasser und Ammoniak und hinterlässt metaphosphorsaures Kalium (Anwendung zu Löthrohrversuchen, Phosphorsalzperlen). Wird die conc. Lösung dieses Salzes mit conc. Ammoniak versetzt, so scheiden sich glänzende Krystallblättchen des neutralen Salzes $PO^4Na(NH^4)^2 + 4H^2O$ ab, die an der Luft Ammoniak verlieren und wieder in das vorige Salz übergehen.

Pyrophosphorsaures Kalium. 1) *Neutrales* $P^2O^7K^4 + 3H^2O$. Zu seiner Darstellung wird eine Lösung von Phosphorsäure mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd fast neutralisirt, dann noch Alkohol hinzusetzt, bis keine Fällung mehr eintritt, der abgeschiedene syrupförmige Niederschlag für sich

Digitized by Google

eingetrocknet, geglüht, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung verdunstet. — Weisse, strahlig krystallinische, sehr leicht lösliche Masse. Verliert erst bei 300° das Krystallwasser vollständig und ist in wasserfreiem Zustande sehr zerfliesslich.

2) *Saures* $P^2O^7H^2K^2$. Wird durch Alkohol aus der Lösung des neutralen Salzes in Essigsäure als eine sehr zerfliessliche, syrupförmige Masse gefällt, die beim Stehen über Schwefelsäure allmählich erstarrt.

Pyrophosphorsaures Natrium. 1) *Neutrales* $P^2O^7Na^4 + 10H^2O$. Lässt sich leicht durch schwaches Glühen des einfach-sauren phosphorsauren Natriums und Lösen des Rückstandes in Wasser erhalten. — Grosse, monokline Krystalle. In 10—12 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 1 Theil von 100° löslich. Löst sich in Wasser unverändert auf und wird auch durch Kochen damit nicht verändert, durch Kochen mit Salpetersäure aber in zweifach-saures phosphorsaures Natrium verwandelt.

2) *Saures* $P^2O^7H^2Na^2$. Wird wie das saure Kaliumsalz bereitet. — Krystallinisches Pulver. Kann mit Wasser ohne Veränderung gekocht werden.

Pyrophosphorsaures Kalium-Natrium $P^2O^7K^2Na^2 + 12H^2O$. Bildet sich, wenn die Lösung des sauren Natriumsalzes mit kohlensaurem Kalium neutralisirt wird. — Feine, farblose, leicht lösliche Krystallnadeln.

Pyrophosphorsaures Ammonium. 1) *Neutrales* $P^2O^7(NH^4)^4$. Wird durch Alkohol aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Pyrophosphorsäure gefällt. — Krystallblättchen. In Wasser leicht löslich. Verwandelt sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz.

2) *Saures* $P^2O^7H^2(NH^4)^2$. Wird durch Alkohol als syrupförmige Masse gefällt, die sich allmählich in perlmutterglänzende Blättchen verwandelt. In Wasser sehr leicht löslich.

Pyrophosphorsaures Kalium-Ammonium $P^2O^7HK^2NH^4 + \frac{1}{2}H^2O$ und **pyrophosphorsaures Natrium-Ammonium** $P^2O^7Na^2(NH^4)^2 + 5H^2O$ entstehen, wenn die mit Ammoniak übersättigte Lösung

Digitized by Google

des sauren Kalium- oder Natriumsalzes in einer Ammoniak-Atmosphäre (unter einer Glocke neben einem Gemenge von Kalk und Salmiak) verdunstet wird. — Beide Salze sind in Wasser leicht löslich und verlieren beim Kochen der Lösung Ammoniak.

Metaphosphorsaures Kalium PO^3K. Entsteht, wenn das zweifach-saure phosphorsaure Kalium zum Schmelzen erhitzt wird. — Undurchsichtige, in Wasser wenig lösliche Masse.

Metaphosphorsaures Natrium PO^3Na. Ist in mehreren Modificationen mit ganz verschiedenen Eigenschaften bekannt. Wird zweifach-saures phosphorsaures Natrium oder phosphorsaures Natrium-Ammonium bis zum Rothglühen erhitzt, so verliert es Wasser, resp. Wasser und Ammoniak, und die geschmolzene Masse erstarrt bei rascher Abkühlung zu einer ganz amorphen, durchsichtigen, glasartigen Masse, welche an der Luft zerfliesst und in Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Verdunsten hinterlässt diese Lösung eine nicht krystallisirbare, gummiartige Masse. — Lässt man die geschmolzene Masse sehr langsam erkalten und behandelt dann mit Wasser, so erhält man ausser dem amorphen Salze ein aus Wasser in monoklinen Prismen krystallisirendes Salz $PO^3Na + 2H^2O$. — Ein drittes, in Wasser fast vollständig unlösliches Salz wird erhalten, wenn man 2 Theile Salpeter mit 1 Theil syrupdicker Phosphorsäure vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, oder wenn man Phosphorsalz vorsichtig erhitzt, so dass es alles Ammoniak und Wasser verliert, aber noch nicht schmilzt, oder wenn man Natriumhydroxyd oder kohlensaures Natrium mit überschüssiger Phosphorsäure verdampft und schliesslich nicht über 315^0 erhitzt. In allen Fällen bleibt beim Ausziehen der Masse mit Wasser das metaphosphorsaure Natrium als ein weisses Pulver zurück.

Die Ursache der verschiedenen Eigenschaften dieser Salze scheint in einem ungleichen Moleculargewicht derselben zu liegen. Sie sind polymer und leiten sich von verschiedenen Säuren PO^3H, $P^2O^6H^2$, $P^3O^9H^3$ etc. ab.

Digitized by Google

Die *arsensauren Salze* werden wie die phosphorsauren dargestellt und verhalten sich diesen fast in jeder Hinsicht gleich.

Arsensaures Kalium. Das *neutrale* Salz AsO^4K^3 krystallisirt in kleinen zerfliesslichen Nadeln; das *einfach-saure* AsO^4HK^2 krystallisirt nicht; das *zweifach-saure* AsO^4H^2K, welches am leichtesten durch Schmelzen von gleichen Gewichtstheilen Arsenigsäure-Anhydrid und Salpeter, Lösen in Wasser und Eindampfen erhalten wird, bildet grosse, in Wasser leicht lösliche, quadratische Krystalle.

Arsensaures Natrium. Das *neutrale* Salz AsO^4Na^3 ist sehr leicht löslich und geht an der Luft in Folge von Kohlensäure-Absorption in das einfach-saure über; das *einfach-saure* $AsO^4HNa^2 + 12\,H^2O$ gleicht vollständig dem entsprechenden phosphorsauren Salz und krystallisirt, wie dieses, aus warmen Lösungen mit nur 7 Mol. Krystallwasser. Bei Glühhitze verwandelt es sich in ein dem pyrophosphorsauren Natrium analoges Salz $As^2O^7Na^4$, welches aber in Berührung mit Wasser sogleich wieder in das einfach-saure Salz übergeht. — Das *zweifach-saure* Salz $AsO^4H^2Na + H^2O$ bildet durchsichtige, luftbeständige, leicht lösliche Krystalle.

Arsensaures Ammonium. Die drei Salze zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den phosphorsauren.

Antimonsaures Kalium. Wird ein Gemenge von 1 Theil Antimon und 4 Theilen salpetersaurem Kalium erhitzt, so bildet sich unter Verpuffung eine weisse Masse, welche beim Behandeln mit kaltem Wasser ein weisses, in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver SbO^3K hinterlässt. Wird dieses mit Wasser gekocht, so löst es sich allmählich auf und die Lösung scheidet nach dem Eindampfen zur Syrupconsistenz körnige Krystalle von der Zusammensetzung $SbO^3K + 2^1/_2\,H^2O$ (oder $SbO^4H^2K + 1^1/_2\,H^2O$) ab, welche in Wasser leicht löslich sind, beim Erhitzen auf 160^0 aber ein Mol. Wasser verlieren, dadurch in kaltem Wasser unlöslich werden und erst bei längerem Kochen mit Wasser sich wieder lösen. — Wird eines von diesen Salzen

Digitized by Google

oder die freie Antimonsäure mit einem grossen Ueberschuss von Kaliumhydroxyd geschmolzen, die Masse in Wasser aufgelöst und die Lösung verdunstet, so scheiden sich warzige Krystalle von *metantimonsaurem Kalium* $Sb^2O^7K^4$ ab, die indess nur bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumhydroxyd beständig sind, durch reines Wasser aber in Kaliumhydroxyd und *saures metantimonsaures Kalium* $Sb^2O^7H^2K^2 + 6\,H^2O$ zerlegt wird. Das letztere Salz bildet ein körnig krystallinisches Pulver, ist in Wasser nur schwierig löslich und geht in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen rasch in das oben beschriebene Salz $SbO^3K + 2\frac{1}{2}H^2O$ über.

Antimonsaures Natrium. Wird eine Lösung von saurem metantimonsaurem Kalium zu der Lösung eines Natriumsalzes gesetzt, so entsteht sofort ein körnig krystallinischer Niederschlag von *saurem metantimonsaurem Natrium* $Sb^2O^7H^2Na^2 + 6\,H^2O$, welches in kaltem Wasser ganz unlöslich ist. — Auch die Lösung des Kaliumsalzes $SbO^3K + 2\frac{1}{2}H^2O$ erzeugt in Natriumsalzen einen Niederschlag, der anfänglich nicht unlöslich in Wasser ist, allmählich aber körnig und unlöslich wird.

Die *phosphorigsauren Salze* von Kalium, Natrium und Ammonium werden durch Neutralisiren der Säure mit den Hydroxyden oder kohlensauren Salzen erhalten. Es sind sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Salze, die nur schwierig in guten Krystallen zu erhalten sind. Die *arsenigsauren Salze* sind nur unvollständig bekannt. Wird Kalilauge mit überschüssigem Arsenigsäure-Anhydrid in der Kälte behandelt und die Lösung mit Alkohol versetzt, so scheiden sich nach längerem Stehen rectanguläre Prismen ab, welche nach der Formel $AsO.OK + AsO.OH + \frac{1}{2}H^2O$ zusammengesetzt zu sein scheinen und bei 100° ½ Mol. Wasser verlieren. Wird dieses Salz in überschüssigem kohlensauren Kalium gelöst, die Lösung gekocht und dann mit Alkohol versetzt, so scheidet sich ein syrupförmiges, nicht krystallisirendes Salz $AsO.OK$ ab. — Wenn Arsenigsäure-Anhydrid oder eines dieser Salze in überschüssiger

Digitized by Google

Kalilauge gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt wird, so scheidet sich ein in Wasser leicht lösliches Salz ab, welches AsO^3HK^2 (oder $As^2O^5K^4$) zu sein scheint. — Gegen Natronlauge verhält sich das Arsenigsäure-Anhydrid wie gegen Kalilauge. — Aus einer Lösung des Anhydrids in überschüssigem Ammoniak scheiden sich kleine Krystalle ab, die ebenfalls nach der Formel $AsO^3H(NH^4)^2$ (oder $As^2O^5(NH^4)^2$) zusammengesetzt sind, aber schon beim Behandeln mit Wasser und beim Liegen an der Luft rasch in Ammoniak, Wasser und Arsenigsäure-Anhydrid zerfallen. — Von den *antimonigsauren Salzen* ist genauer bekannt nur

Antimonigsaures Natrium $SbO.ONa + 3H^2O$. Krystallisirt aus einer Lösung von Antimonoxyd in Natronlauge in farblosen, stark glänzenden rhombischen Octaëdern, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer löslich sind. — Aus sehr conc. Lösungen krystallisirt zuweilen ein anderes Salz $SbO.ONa + 2SbO.OH$ in rhombischen, in Wasser ebenfalls unlöslichen Prismen.

Borsaures Kalium. Das *neutrale* Salz $BO.OK$ wird durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. Borsäure oder 1 Mol. Borsäure-Anhydrid mit 1 Mol. kohlensaurem Kalium erhalten. — Schwer krystallisirbar. In Wasser leicht löslich. Die Lösung absorbirt beim Stehen an der Luft Kohlensäure und es entsteht kohlensaures Kalium und saures borsaures Kalium. — Wird eine heisse Lösung von kohlensaurem Kalium mit Borsäure neutralisirt, so scheiden sich beim Erkalten Prismen oder Tafeln von der Zusammensetzung $BO.OK + 5BO.OH + 2^1/_2H^2O$ ab, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich sind und neutral reagiren. Die Lösung dieses Salzes mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, liefert nach dem Verdampfen sechsseitige Säulen oder spitze Rhomboëder von sogenanntem *saurem borsauren Kalium* $BO.OK + BO.OH + 2H^2O$ (oder $B^4O^7K^2 + 5H^2O$), welches in Wasser leicht löslich ist und alkalisch reagirt.

Digitized by Google

Borsaures Natrium. Das *neutrale* Salz $BO.ONa + 4H^2O$ wird wie das Kaliumsalz erhalten. — Monokline Säulen. In Wasser leicht löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch und absorbirt Kohlensäure aus der Luft. Das *saure* Salz, *Borax* oder *Tinkal*, $BO.ONa + BO.OH + 4\frac{1}{2}H^2O$ (oder $B^4O^7Na^2 + 10H^2O$) kommt in dem Wasser verschiedener Seen in Asien vor, wird durch Verdunsten daraus gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Wird im Grossen dargestellt durch Eintragen der erforderlichen Menge von Borsäure in eine siedende Lösung von kohlensaurem Natrium, oder durch Schmelzen von 1 Theil Borsäure mit $\frac{1}{2}$ Theil wasserfreiem kohlensaurem Natrium und Auflösen der Masse in heissem Wasser. — Monokline Prismen. In 14 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $\frac{1}{2}$ Th. von 100^0 löslich. Aus einer conc. und über 60^0 warmen Lösung krystallisirt ein Salz mit weniger Krystallwasser $BO.ONa + BO.OH + 2H^2O$ (oder $B^4O^7Na^2 + 5H^2O$) in regulären Octaëdern (*octaëdrischer Borax*). Beide Salze blähen sich beim Erhitzen stark auf und verwandeln sich unter Abgabe von Wasser zuerst in eine schwammige weisse Masse (gebrannter Borax), die bei Rothglühhitze schmilzt und beim Erkalten zu einem farblosen, durchsichtigen Glase $B^4O^7Na^2$ erstarrt. Das geschmolzene Salz löst Metalloxyde auf und giebt mit vielen gefärbte Gläser (Boraxperlen).

Borsaures Ammonium. Das *neutrale* Salz ist nicht bekannt. Das *saure* $BO.O.NH^4 + BO.OH + 1\frac{1}{2}H^2O$ (oder $B^4O^7(NH^4)^2 + 4H^2O$) krystallisirt aus einer Lösung von Borsäure in erwärmtem conc. Ammoniak beim Erkalten in quadratischen Krystallen, die an der Luft Ammoniak verlieren. Wird die Lösung dieses Salzes in der Wärme eingedampft, so krystallisirt beim Erkalten ein anderes Salz $BO.O.NH^4 + 3BO.OH + 2H^2O$ in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Krystallen.

Kieselsaures Kalium (Kali-Wasserglas). Entsteht beim Auflösen von Kieselsäure oder amorphem Kieselsäure-Anhydrid in Kalilauge oder kohlensaurem Kalium. Wird im Grossen durch Zusammenschmelzen gleicher Theile gereinigter Pottasche und

Digitized by Google

Quarzpulver, in der Regel unter Zusatz von $^1/_{10}$ Theil Kohlenpulver, bis zum ruhigen Fluss bereitet. — Gut charakterisirte, krystallisirte Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung sind nicht bekannt. Das Wasserglas ist eine amorphe, durchsichtige Masse, welche sich in fein gepulvertem Zustande bei mehrstündigem Kochen mit Wasser auflöst. Die Lösung kann zur dicken Syrupconsistenz verdunstet werden, ohne dass sich Etwas abscheidet. An der Luft trocknet sie zu einer anfangs glänzenden, allmählich aber matt werdenden amorphen Masse ein.

Kieselsaures Natrium $SiO^3Na^2 + 8H^2O = SiO(ONa)^2 + 8H^2O$. Entsteht, wenn eine Lösung von 1 Mol. amorphem Kieselsäure-Anhydrid in 2 Mol. Natriumhydroxyd eingedampft und die syrupdicke Flüssigkeit in einer Kältemischung stark abgekühlt und umgerührt wird. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird aus Wasser umkrystallisirt. — Grosse, monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die sowohl in trocknem Zustande, wie in ihrer Lösung an der Luft in Folge von Kohlensäure-Absorption zersetzt werden. — Das *Natron-Wasserglas* wird wie das Kali-Wasserglas oder durch Zusammenschmelzen von 6 Theilen entwässertem schwefelsaurem Natrium, 10 Theilen Quarzpulver und $1^1/_2$—2 Theilen Kohlenpulver dargestellt. Es gleicht in jeder Hinsicht der Kaliumverbindung. In seiner Lösung wird durch conc. Ammoniak und durch neutrale, leicht lösliche Kalium- und Natriumsalze ein amorpher Niederschlag von kieselsaurem Natrium erzeugt.

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefelkalium K^2S. Entsteht durch Reduction von schwefelsaurem Kalium beim Glühen im Wasserstoffstrom oder durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 7 Theilen dieses Salzes mit 2 Theilen Kohle. In Lösung wird es am leichtesten erhalten durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und nachherigen Zusatz einer gleichen Menge Kalilauge. — Bildet in geschmolzenem Zustande eine schwarze Flüssigkeit, die zu einer rothen krystallinischen Masse erstarrt. Zerfliesst an der Luft.

Digitized by Google

Löst sich in Wasser leicht zu einer farblosen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit, aus der es bei sehr starker Concentration in zerfliesslichen vierseitigen Prismen oder Tafeln $K^2S + 5\,H^2O$ krystallisirt, die im Vacuum 3 Mol. Wasser verlieren. In wässriger Lösung absorbirt es aus der Luft Sauerstoff und zersetzt sich damit in unterschwefligsaures Kalium und Kaliumhydroxyd. In Säuren löst es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Aus den meisten Metallsalzlösungen fällt es die Sulfide.

Kaliumhydrosulfid (Kaliumsulfhydrat) KSH. Wird durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über schwach glühendes kohlensaures Kalium oder durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung im Vacuum erhalten. — Krystallisirt aus Wasser mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser ($KSH + {}^1/_2\,H^2O$) in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Rhomboëdern. Zerfliesst an der Luft. Wird bei 175—200° wasserfrei, schmilzt bei Dunkelrothglühhitze zu einer leicht beweglichen gelblichen Flüssigkeit, die zu einer fleischrothen krystallinischen Masse erstarrt. Die Lösung reagirt alkalisch, giebt beim Kochen Schwefelwasserstoff ab und fällt aus Metallsalzlösungen Sulfide.

Kaliumpolysulfide. Beim Erhitzen von Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel bilden sich an Schwefel reichere Verbindungen und zwar bei möglichst niedriger Temperatur (unter 600°) *Kaliumpentasulfid* K^2S^5, bei höherer Temperatur (6—800°) *Kaliumtetrasulfid* K^2S^4 und bei noch höherer (900°) *Kaliumtrisulfid* K^2S^3. Sie bilden in geschmolzenem Zustande fast schwarze Flüssigkeiten, die beim Erkalten zu braunen oder braungelben Massen erstarren. Lösungen dieser Polysulfide entstehen, wenn Schwefelkaliumlösung mit der für jede einzelne Verbindung erforderlichen Menge Schwefelblumen unter Luftabschluss gekocht wird. Einige dieser Lösungen scheiden beim Verdunsten im Vacuum wasserhaltige Krystalle, die des Tetrasulfids z. B. dünne orangerothe Blättchen $K^2S^4 + 2\,H^2O$, ab.

Wird ein Gemenge von kohlensaurem Kalium und Schwefel zum Schmelzen erhitzt, so bildet sich unter Entweichen von

Digitized by Google

Kohlensäure eine dunkle Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer leberbraunen Masse, *Schwefelleber*, erstarrt. Sie ist ein Gemenge von Polysulfiden mit schwefelsaurem Kalium.

Auch durch Kochen von überschüssigem Schwefel mit Kalilauge entstehen Polysulfide, neben unterschwefligsaurem Kalium.

Säuren fällen aus den Lösungen der Polysulfide Schwefel unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Schwefelnatrium Na^2S. Wird wie die Kaliumverbindung bereitet. — Wasserfrei bildet es eine röthliche Masse. Aus seiner Lösung krystallisirt es in der Regel mit 9 Mol. Krystallwasser ($Na^2S + 9H^2O$) in schwach röthlich gefärbten, grossen, durchsichtigen Krystallen des quadratischen Systems; seltener mit 3 Mol. Krystallwasser in farblosen, durchsichtigen, stark glänzenden rhombischen Krystallen.

Natriumhydrosulfid (Natriumsulfhydrat) NaSH, **Natriumpolysulfide, Natrium-Schwefelleber** werden wie die Kaliumverbindungen dargestellt und gleichen diesen vollständig.

Schwefelammonium $(NH^4)^2S$. Nicht mit Sicherheit bekannt. Scheint, wenn überhaupt, nur bei einer Temperatur von unter — 18° durch Vereinigung von 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Schwefelwasserstoff zu entstehen.

Ammoniumhydrosulfid (*Ammoniumsulfhydrat*) NH^4SH. Bildet sich durch directe Vereinigung gleicher Vol. Ammoniak und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Lässt sich am leichtesten darstellen durch Sättigen einer Lösung von Ammoniak in Alkohol mit Schwefelwasserstoff, wobei es sich abscheidet. In wässriger Lösung erhält man es durch Sättigen von wässrigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff. — Grosse, farblose Blätter. Sehr leicht flüchtig, aber unter Spaltung in Ammoniak und Schwefelwasserstoff, die sich beim Erkalten wieder vereinigen. Färbt sich an der Luft gelb, in Folge der Bildung von Polysulfiden. Auch die farblose wässrige Lösung färbt sich an der Luft aus demselben Grunde erst gelb, wird aber bei längerem Stehen an der Luft wieder farblos, indem

Digitized by Google

sich unter Abscheidung von Schwefel unterschwefligsaures Ammonium bildet. Aus den meisten Metallsalzlösungen fällt die Lösung Schwefelmetalle. Sie löst Schwefel auf unter Bildung von Polysulfiden, von denen mehrere krystallisirt erhalten werden können.

Beim Zusammentreffen dieser Sulfide oder Hydrosulfide mit den Sulfiden des Arsens, Antimons und einiger anderer Elemente entstehen Verbindungen, welche als die Salze von schwefelhaltigen Säuren anzusehen und den Sauerstoffsäuren analog constituirt sind. Die wichtigsten derartigen Verbindungen sind:

Kalium-, Natrium- und Ammoniumsulfarseniat AsS^4K^3, AsS^4Na^3 und $AsS^4(NH^4)^3$, entstehen, wenn Dreifach-Schwefelarsen (S. 99) unter Zusatz von Schwefel in den Lösungen der Sulfide oder Hydrosulfide aufgelöst wird, oder die Lösungen der neutralen arsensauren Salze mit Schwefelwasserstoff gesättigt und darauf verdunstet werden. Die *Natriumverbindung* $AsS^4Na^3 + 7\frac{1}{2}H^2O$ krystallisirt in grossen, farblosen oder schwach gelblichen, in Wasser leicht löslichen monoklinen Prismen. — Säuren zersetzen diese Salze unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Fünffach-Schwefelarsen, welches als das Anhydrid der diesen Salzen zu Grunde liegenden S ure AsS^4H^3 anzusehen ist.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumsulfantimoniat bilden sich wie die Arsenverbindungen und werden am leichtesten durch Kochen von Dreifach-Schwefelantimon (S. 100) mit kohlensaurem Kalium oder Natrium, Schwefel, Kalkhydrat und Wasser, Abfiltriren und Eindampfen der Lösung erhalten. Die *Kaliumverbindung* $SbS^4K^3 + 4\frac{1}{2}H^2O$ krystallisirt in gelblichen, an der Luft zerfliesslichen Krystallen; die *Natriumverbindung* (Schlippe'sches Salz) $SbS^4Na^3 + 9H^2O$ bildet grosse, schwach gelbe Tetraëder, die sich an der Luft mit einer rothbraunen Schicht von Fünffach-Schwefelantimon überziehen, nicht zerfliessen, aber in Wasser, namentlich in heissem, leicht löslich sind. Die *Ammoniumverbindung* wird beim Verdunsten ihrer

Digitized by Google

Lösung zersetzt. — Gegen Säuren verhalten sich diese Salze wie die Arsenverbindungen.

Kaliumoxysulfantimoniat $SbO^2S^2HK^2 + 2\,H^2O$ entsteht, wenn Fünffach-Schwefelantimon mit Kalilauge behandelt, die Lösung vom abgeschiedenen antimonsauren Kalium abfiltrirt und verdunstet wird. — Lange, farblose, an der Luft sich gelb färbende Nadeln.

Aehnliche Verbindungen, *Sulfarsenite* und *Sulfantimonite*, wahrscheinlich nach den Formeln AsS^2K und SbS^2K zusammengesetzt, entstehen beim Auflösen der Dreifach-Schwefelverbindungen von Arsen oder Antimon in Lösungen der Sulfide oder Hydrosulfide ohne Zusatz von Schwefel und beim Lösen in den Hydroxyden und kohlensauren Salzen neben arsenigsauren oder antimonigsauren Salzen.

Kalium-Wismuthsulfid BiS^2K. Bleibt zurück, wenn ein Gemenge von 1 Theil Wismuthpulver, 6 Theilen trocknem kohlensaurem Kalium und 6 Theilen Schwefel bis zum ruhigen Fluss geschmolzen und die erkaltete Masse mit Wasser ausgelaugt wird. Hellstahlgraue, stark glänzende Nadeln. In Wasser unlöslich, in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, aber ohne Abscheidung von Schwefel, löslich. — Die *Natriumverbindung* BiS^2Na wird auf dieselbe Weise erhalten und bildet eine stahlgraue, aus kleinen Krystallen bestehende Masse.

Selenkalium K^2Se und **Tellurkalium** K^2Te entstehen durch Erhitzen von selenigsaurem (oder selensaurem) und tellurigsaurem Kalium mit Kohle. Ersteres ist braun, letzteres stahlgrau. Beide lösen sich in Wasser mit rother Farbe und diese Lösungen scheiden an der Luft rasch Selen oder Tellur ab.

Selennatrium Na^2Se. Bildet geschmolzen eine farblose Masse. Krystallisirt aus Wasser in farblosen langen Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und sich an der Luft rasch unter Abscheidung von Selen zersetzen.

Digitized by Google

e. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Kaliumamid KNH^2 und **Natriumamid** $NaNH^2$ entstehen, wenn die Metalle in reinem trocknem Ammoniakgas gelinde erwärmt werden. Das Kalium schmilzt dabei zu einer tiefblauen, im durchfallenden Licht grünen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelblichbraunen oder fleischfarbenen, in dünnen Schichten farblosen und durchsichtigen Masse erstarrt. Die Natriumverbindung ist in geschmolzenem Zustande grünblau und erstarrt krystallinisch, wobei die Farbe zuerst in Braun, dann in Olivengrün und schliesslich in Fleischfarben übergeht. Beide Verbindungen zersetzen sich an der Luft und mit Feuchtigkeit rasch in Ammoniak und die Hydroxyde; beim Erhitzen im Sauerstoff oder an der Luft entzünden sie sich, beim Erhitzen in einer sauerstofffreien Atmosphäre findet Zersetzung in Ammoniak und *Stickstoffkalium* K^3N oder *Stickstoffnatrium* Na^3N statt. Das Stickstoffkalium ist ein grünlich schwarzer Körper, der sich an der Luft von selbst entzündet und mit rother Flamme unter Freiwerden des Stickstoffs zu Kaliumoxyd verbrennt. Mit Wasser zersetzt es sich unter heftiger Reaction zu Ammoniak und Kaliumhydroxyd.

Phosphorkalium und **Phosphornatrium** entstehen unter Feuererscheinung, wenn man Phosphor mit Kalium oder Natrium im Wasserstoffstrom erhitzt, oder wenn die Metalle in kleinen Portionen zu Phosphor, der unter Steinöl geschmolzen ist, hinzusetzt und die Masse schliesslich durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff von freiem Phosphor befreit wird. — Schwarze oder schwarzbraune Pulver, die sich beim Erhitzen an der Luft entzünden und durch Wasser unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzt werden.

Arsenkalium, Antimonkalium u. **Wismuthkalium** entstehen unter Feuererscheinung beim Zusammenschmelzen der Metalle. Die beiden letzteren Verbindungen lassen sich am leichtesten durch Erhitzen von Antimon oder Wismuth mit kohlensaurem Kalium und Kohle oder mit Weinstein darstellen. Das Arsenkalium ist braun, das Antimon- und Wismuthkalium sind weiss und metall-

Digitized by Google

glänzend. Sie oxydiren sich an der Luft und werden durch Wasser zersetzt, die Arsenverbindung unter Entwicklung von Arsenwasserstoff, die beiden anderen unter Entwicklung von reinem Wasserstoff.

Characteristische Reactionen und Verschiedenheiten der Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Natrium-, Lithium- und Ammoniumverbindungen.

a. Gegen Reagentien.

Platinchlorid erzeugt in den Lösungen der Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsalze gelbe krystallinische Niederschläge ($PtCl^4 + 2KCl$ s. Platin), von diesen ist das Ammoniumsalz am leichtesten in Wasser löslich, das Rubidium- und Cäsiumsalz am schwierigsten, so dass man, wenn ihnen das Kaliumsalz beigemengt ist, letzteres durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Mengen heissen Wassers entfernen kann. In Alkohol sind diese Niederschläge sämmtlich ganz unlöslich. In den Lösungen der Natrium- und Lithiumsalze giebt Platinchlorid keine Niederschläge, auch nicht bei Gegenwart von Alkohol.

Weinsäure fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen der Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsalze schwer lösliche krystallinische Niederschläge von sauren weinsauren Salzen, von denen die Ammoniumverbindung am leichtesten löslich ist. Natrium- und Lithiumsalze werden davon ebenfalls nicht gefällt.

Ueberchlorsäure fällt nur aus den Lösungen der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze schwer lösliche, krystallinische überchlorsaure Salze.

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Natriumsalzen, nicht in Lithium- und Ammoniumsalzen Niederschläge.

Die *Ammoniumverbindungen* sind leicht daran zu erkennen, dass sie, mit Kali- oder Natronlauge übergossen, freies Ammoniak entwickeln.

Das *Lithium* unterscheidet sich von den anderen Elementen wesentlich dadurch, dass die neutralen kohlensauren und phosphorsauren Salze in Wasser sehr schwer löslich sind und das

Digitized by Google

Chlorlithium in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether leicht löslich ist.

b. Flammenfärbungen und Spectrum.

Die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen färben die Flamme blau-violett, die Natriumverbindungen gelb, die Lithiumverbindungen roth, die Ammoniumverbindungen verflüchtigen sich beim Erhitzen ohne characteristische Flammenfärbung. In dem gelben Licht der Natriumflamme verlieren manche rothe Körper, wie z. B. saures chromsaures Kalium, Quecksilberjodid, ihre Farbe und erscheinen farblos. Die gelbe Natriumflamme verdeckt die durch die anderen Elemente bewirkten Flammenfärbungen. Letztere lassen sich jedoch auch in diesem Falle wahrnehmen, wenn man die Flamme durch blaue Gläser oder durch eine nicht zu dünne Schicht von Indigolösung beobachtet, durch welche die Natriumflamme nicht sichtbar ist.

Das Spectrum der Kaliumflamme ist characterisirt durch zwei an den entgegengesetzten Enden des Spectrums auftretende Linien, von denen die eine roth, die andere violett ist. Das Spectrum der Natriumflamme besteht aus einer ausserordentlich intensiven, mit der Frauenhoferschen Linie *D* coïncidirenden gelben Linie. Das Rubidiumspectrum ist durch zwei neben einander liegende rothe und zwei ebenfalls neben einander liegende violette Linien, das Cäsiumspectrum durch zwei nahe bei einander liegende rein blaue Linien und das Lithiumspectrum durch eine sehr intensive rothe und eine lichtschwache orangegelbe Linie ausgezeichnet.

IX. Silber. Ag.

Atomgewicht 108. Einwerthig.

Vorkommen. Gediegen. In Verbindung mit Schwefel als reines Schwefelsilber (Silberglanz) oder häufiger mit Schwefel und anderen Metallen (Rothgiltigerz, Fahlerz, Silberkupferglanz etc.). In kleiner Menge begleitet es sehr häufig das Blei im Bleiglanz. Selten als Chlor-, Brom- und Jodsilber.

Digitized by Google

Gewinnung. Je nach den Erzen auf sehr verschiedene Weise. Eine grosse Menge von Silber wird bei der Verarbeitung des Bleiglanzes auf Blei gewonnen. Ist das durch die Zersetzung dieses Minerals (s. Gewinnung des Blei's) erhaltene Blei ziemlich reich an Silber, so wird es direct in grossen runden, aus porösem Material verfertigten Flammöfen (Treibheerden) geschmolzen und auf das flüssige Metall beständig Luft geblasen. Das Blei oxydirt sich und das gebildete Bleioxyd wird theils durch Oeffnungen an der Seite des Heerdes (Glättegasse) abgelassen, theils zieht es sich in die poröse Ofenmasse hinein. Schliesslich bleibt das Silber mit reiner, stark glänzender Oberfläche zurück. Ist das Blei arm an Silber, so wird häufig durch das sogenannte Pattinsoniren zunächst ein silberreicheres Blei hergestellt. Man schmilzt es in grossen trogartigen Gefässen und lässt langsam erkalten. Während desselben scheiden sich Bleikrystalle ab, welche frei von Silber sind. Diese werden mit grossen siebförmigen eisernen Kellen herausgeschöpft, in ein zweites ähnliches Gefäss gebracht und hier von Neuem in derselben Weise behandelt. Das Silber bleibt in dem am längsten flüssig bleibenden Theile. So wird einerseits ein silberreiches und andererseits ein fast silberfreies Blei gewonnen. Ersteres wird auf dem Treibheerde weiter behandelt.

Arme Silbererze werden mit Bleiglanz zusammengeröstet und verarbeitet, um so ein silberreicheres Blei zu gewinnen.

Aus silberreicheren Erzen, die entweder bleifrei sind oder nur wenig Blei enthalten, wird das Silber durch den sogenannten *Amalgamationsprocess* abgeschieden. Die mit Kochsalz gemischten Erze werden in Flammöfen geröstet, dann gepulvert und mit Eisen und Wasser in Fässern, die um ihre Axe rotiren, in innige Berührung gebracht, um das während des Röstens gebildete Chlorsilber zu metallischem Silber zu reduciren. Darauf wird die Masse in derselben Weise mit Quecksilber innig durchgeschüttelt. Dieses nimmt das Silber auf und bildet damit ein flüssiges Amalgam, aus welchem durch Erhitzen das Quecksilber abdestillirt wird. — Oder man mischt den fein

Digitized by Google

zerkleinerten und mit Wasser befeuchteten Erzen Kochsalz zu, überlässt die Masse einige Zeit sich selbst, setzt dann gerösteten Kupferkies, der schwefelsaures Kupfer enthält, hinzu, mengt wieder innig und behandelt dann direct mit Quecksilber, welches durch Stampfen in innige Berührung mit der Masse gebracht wird. Das Amalgam wird schliesslich destillirt.

Das im Handel vorkommende und zu Geräthen und Münzen verarbeitete Silber ist nie rein. Es enthält immer Kupfer und zuweilen auch kleine Mengen anderer Metalle. Um reines Silber zu erhalten, wird reines Chlorsilber mit überschüssigem entwässertem kohlensaurem Natrium und etwas Borax bei allmählich gesteigerter Temperatur zum Rothglühen erhitzt. Das Silber sammelt sich am Boden des Tiegels als Regulus an. Oder man digerirt das gefällte Chlorsilber direct mit Natronlauge und Traubenzucker, oder bringt es, am besten nach vorherigem Trocknen und Schmelzen, mit Zink und verdünnter Salzsäure in Berührung.

Aus den Lösungen der Silbersalze wird durch viele andere Metalle, z. B. durch Zink, Eisen, Kupfer und durch reducirend wirkende Körper, z. B. durch Eisenvitriol das Silber als Metall vollständig ausgefällt, bei Anwendung von Eisenvitriol jedoch vollständig nur in der Wärme.

Eigenschaften. Rein weisses Metall, bei rauher und glanzloser Oberfläche, wie es durch Glühen mancher organischer Silbersalze erhalten wird, weiss wie Porzellan. Sehr dehnbar und weich. Spec. Gewicht 10,5. Krystallisirt in regulären Octaëdern. Schmilzt bei ungefähr 1000° und verwandelt sich bei noch höherer Temperatur in einen grünen Dampf. Luft, Sauerstoff und Wasser wirken weder in der Kälte, noch in der Hitze darauf ein, aber im Ozon (S. 24) überzieht es sich mit einer Schicht von Superoxyd. In geschmolzenem Zustande absorbirt es Sauerstoff, ohne sich chemisch damit zu verbinden, und giebt diesen im Momente des Erstarrens wieder ab, wobei unter Geräusch kleine Silbertheilchen mit fortgeschleudert werden (Spratzen des Silbers). An unreiner, Schwefelwasserstoff-haltiger Luft läuft es in Folge der Bildung von Schwefelsilber an.

Digitized by Google

Wird von Salzsäure, selbst von heisser concentrirter kaum angegriffen. Löslich in conc. Schwefelsäure und leicht in verdünnter Salpetersäure.

Verbindungen des Silbers.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Chlorsilber AgCl. Kommt in kleinen regulären Krystallen oder derb am Harz, in Freiberg, vorzüglich aber in Mexico, Peru und Chile vor. Wird als amorpher, käsiger Niederschlag aus den Lösungen der Silbersalze durch Salzsäure oder Chloride gefällt. — In reinem Zustande weiss, färbt sich aber am Licht rasch erst violett, dann schwarz in Folge der Bildung von metallischem Silber oder eines chlorärmeren Chlorids. Schmilzt bei ungefähr 260° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die zu einer durchscheinenden, hornartigen, zähen Masse erstarrt. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, etwas löslich in conc. Lösungen der Chloride der Alkalimetalle und in conc. Salzsäure, leicht löslich in Ammoniak, Cyankalium, unterschwefligsaurem Natrium und einer conc. Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Aus seiner Lösung in Ammoniak krystallisirt es beim Verdampfen in regulären Octaëdern.

Bromsilber AgBr. Kommt in Mexico und Chile vor. Wird wie das Chlorsilber dargestellt. Es entsteht auch, wenn Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffsäure behandelt wird, bei 700° dagegen wird umgekehrt das Bromsilber durch Salzsäure in Chlorsilber verwandelt. — Gleicht vollständig dem Chlorsilber, unterscheidet sich von diesem nur dadurch, dass es schwach gelb gefärbt und in Ammoniak viel schwieriger löslich ist.

Jodsilber AgJ. Kommt ebenfalls natürlich, aber sehr selten vor. Wird aus Silbersalzlösungen durch Jodkalium als hellgelber amorpher Niederschlag gefällt. Metallisches Silber löst sich in conc. Jodwasserstoffsäure unter heftiger Reaction und stürmischer Wasserstoffentwicklung auf. Aus dieser Lösung scheiden sich glänzende Krystallblätter von *Jodwasserstoff-*



Jodsilber AgJ + HJ ab. Lässt man die Lösung aber in Berührung mit überschüssigem Silber oder an der Luft stehen, so scheidet sich reines Jodsilber in schönen hexagonalen Prismen ab. Auch beim Kochen von Quecksilberjodid mit einer Lösung von salpetersaurem Silber entsteht krystallinisches Jodsilber. — Chlorsilber und Bromsilber verwandeln sich beim Uebergiessen mit Jodwasserstoffsäure unter heftiger Reaction in Jodsilber, aber bei 700° verwandelt trocknes Salzsäuregas umgekehrt das Jodsilber in Chlorsilber. Dasselbe geschieht beim Erhitzen von Jodsilber in Chlorgas. — Es gleicht fast vollständig dem Chlor- und Bromsilber, ist aber in wässrigem Ammoniak fast unlöslich. Von unterschwefligsaurem Natrium wird es gelöst, aber weniger leicht als Chlorsilber, in conc. Jodkaliumlösung ist es reichlich löslich, wird aber durch Wasser daraus wieder gefällt. In gefälltem Zustande hat es auffälliger Weise das höchste spec. Gewicht, bei 0° = 5,807, in geschmolzenem und wieder erstarrtem nur 5,687 und in krystallisirtem sogar nur 5,47—5,54. Am Lichte färbt es sich nur äusserst langsam.

Das Jodsilber und in geringerem Grade auch das Chlor- und Bromsilber erlangen durch die Einwirkung des Sonnenlichtes und solches künstlichen Lichtes, welches reich an stärker brechbaren (blauen und violetten) Strahlen ist, wie z. B. des Magnesiumlichtes, die Fähigkeit, fein zertheiltes metallisches Silber fest haftend auf sich niederzuschlagen. Darauf beruht die Anwendung dieser Verbindungen in der Photographie.

Fluorsilber AgFl. Wird durch Auflösen von Silberoxyd oder kohlensaurem Silber in Flusssäure und Eindampfen erhalten. — Krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser. Wasserfrei bildet es eine braungelbe erdige Masse, die schon unterhalb der Rothglühhitze schmilzt und zu einer schwarzen hornartigen Masse erstarrt. Zerfliesst an der Luft und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur schon in $^1/_2$ Theil Wasser. In trocknem Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt es trocknes Ammoniakgas mit grosser Begierde, in geschmolzenem Zustande wird es davon rasch und vollständig

Digitized by Google

in metallisches Silber verwandelt. Beim Erhitzen an trockner Luft ist es feuerbeständig, beim Glühen an feuchter Luft aber wird es theilweise zu metallischem Silber reducirt.

Cyansilber AgCN. Wird durch Zusatz von wässriger Blausäure zu Lösungen von Silbersalzen erhalten. — Weisser, käsiger Niederschlag. Färbt sich am Lichte nicht. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Cyangas (S. 124) und Hinterlassung einer grauen Masse (Paracyansilber). In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. In Ammoniak leicht löslich. In Cyankalium und Cyannatrium sehr leicht löslich; diese Lösungen liefern beim Verdunsten Krystalle von *Kaliumsilbercyanür* AgCN + KCN (farblose, sechsseitige Tafeln, in 4 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich, auch in Alkohol löslich) und *Natriumsilbercyanür* AgCN + NaCN (farblose, blättrige, in 5 Theilen Wasser und auch in Alkohol lösliche Krystalle). Dieselben Verbindungen entstehen, neben den Chloriden etc. der Alkalimetalle, auch beim Auflösen von Chlor-, Brom- oder Jodsilber in Cyankalium oder Cyannatrium, und langsam auch, wenn metallisches Silber mit Cyankaliumlösung und Luft in Berührung ist. Aus ihrer Lösung wird durch den electrischen Strom das Silber als Metall abgeschieden (Anwendung zum Versilbern anderer Metalle).

b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Silberoxyd Ag^2O. Wird durch Zusatz von Kalilauge oder Natronlauge oder besser von Barytwasser zu einer Lösung von salpetersaurem Silber oder durch Eintragen von frisch gefälltem Chlorsilber in siedende Kalilauge bereitet. — Dunkelbraunes, amorphes Pulver, in Wasser etwas löslich. Zerfällt schon bei 250° in Silber und Sauerstoff und wird durch Wasserstoff schon bei 100° vollständig reducirt. In trocknem Zustande entzündet es leicht oxydirbare Körper, wie die Sulfide von Antimon, Arsen, fein vertheilten Schwefel, amorphen Phosphor etc., wenn es mit ihnen bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben wird.

Digitized by Google

Ein *Hydroxyd* AgOH ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Silbersuperoxyd Ag^2O^2. Entsteht, wenn Silber oder Silberoxyd mit Ozon in Berührung kommen. Beim Durchleiten eines electrischen Stromes durch eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber scheidet es sich am positiven Pol ab, auch wenn bei der electrischen Zersetzung von angesäuertem Wasser als positiver Pol eine Silberplatte angewandt wird, überzieht sich diese mit Superoxyd. — Schwarze, glänzende, oft prismenartig an einander gereihte kleine Octaëder. Zerfällt schon bei etwas über 100° in Silberoxyd und Sauerstoff, zersetzt sich im Chlorgase schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Chlorsilber und Sauerstoff. Entzündet in trocknem Zustande Schwefelwasserstoffgas und verwandelt sich in Schwefelsilber. Zersetzt sich mit Schwefelantimon beim Zusammenreiben und schwachen Druck unter Feuererscheinung. Von einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wird es unter stürmischer Sauerstoffentwicklung zu Silber reducirt, und dabei giebt auch das Wasserstoffsuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs ab und geht in Wasser über. In Ammoniak löst es sich unter Entwicklung von Stickstoff.

c. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

Salpetersaures Silber (Höllenstein) NO^3Ag. Wird durch Auflösen von Silber in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung erhalten. — Farblose, rhombische Tafeln von 4,3 spec. Gewicht. Schmilzt bei 198° und erstarrt wieder krystallinisch. In Wasser sehr leicht löslich (in $^1/_2$ Theil von gewöhnlicher Temperatur), schwerer in Salpetersäure, auch in Alkohol löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Färbt sich in reinem Zustande an der Luft und am Lichte nicht, schwärzt sich aber in Berührung mit organischen Stoffen rasch am Licht. Wirkt stark ätzend und ist sehr giftig. Die conc. heisse Lösung löst etwas Chlorsilber, leichter Bromsilber und noch leichter Jod- und Cyansilber auf. Aus diesen Lösungen krystallisiren beim Erkalten die Verbindungen: $NO^3Ag + AgCl$, $NO^3Ag + AgBr$, $2(NO^3Ag) + AgJ$ und $NO^3Ag + 2(AgCN)$ in farblosen Na-

Digitized by Google

deln, die durch Wasser unter Abscheidung von Chlor-, Brom-, Jod- oder Cyansilber zersetzt werden.

Salpetrigsaures Silber NO^2Ag wird durch salpetrigsaures Kalium aus der Lösung des salpetersauren Silbers gefällt. — Farblose oder gelbliche Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Chlorsaures Silber ClO^3Ag. Durch Sättigen von Chlorsäure mit Silberoxyd. — Quadratische Krystalle, in 5 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Verpufft beim raschen Erhitzen.

Bromsaures Silber BrO^3Ag und **jodsaures Silber** JO^3Ag sind in Wasser schwer löslich und scheiden sich auf Zusatz der gelösten Kaliumsalze zu einer Lösung von salpetersaurem Silber ab.

Ueberjodsaures Silber. Wird die neutrale oder mit Salpetersäure sehr schwach angesäuerte Lösung eines überjodsauren Salzes mit salpetersaurem Silber versetzt, so scheidet sich ein fast schwarzer Niederschlag JO^6Ag^5 ($=JO^4Ag + 2\,Ag^2O$) ab, der sich über 200^0 in Sauerstoff, Jodsilber und metallisches Silber zersetzt. In Salpetersäure ist dieses Salz leicht löslich und aus dieser Lösung krystallisirt bei vorsichtigem Verdunsten das normale Salz JO^4Ag in orangegelben quadratischen Octaëdern. Reines Wasser zersetzt das normale Salz in freie Ueberjodsäure (s. Darstellung dieser S. 42) und ein gelbes unlösliches Salz $J^2O^9Ag^4 + 3\,H^2O$ (oder $JO^4Ag + AgOH + H^2O$), welches auch entsteht, wenn die Lösung des analog zusammengesetzten Natriumsalzes (S. 146) mit salpetersaurem Silber versetzt wird.

Kohlensaures Silber CO^3Ag^2. Wird durch Zusatz von kohlensaurem Kalium oder Natrium aus der Lösung eines Silbersalzes gefällt. — Blassgelber, amorpher, in Wasser unlöslicher, in Ammoniak löslicher Niederschlag. Zersetzt sich schon bei 100^0 in Kohlensäure-Anhydrid und Silberoxyd.

Schwefelsaures Silber. 1) *Neutrales* SO^4Ag^2. Wird durch Auflösen von Silber in conc. Schwefelsäure oder durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer conc. Lösung von salpetersaurem

Digitized by Google

Silber erhalten. — Kleine, glänzende rhombische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Schmilzt bei Dunkelrothglühhitze ohne Zersetzung, zerfällt aber bei höherer Temperatur in Sauerstoff, Schwefelsäure- und Schwefligsäure-Anhydrid und Silber. Leicht löslich in Ammoniak (s. S. 184).

2) *Saures* SO^4HAg krystallisirt aus einer Lösung des neutralen Salzes in weniger als 3 Theilen conc. Schwefelsäure in schwach gelblichen Prismen. Wird mehr Schwefelsäure angewandt, so krystallisiren Verbindungen des sauren Salzes mit Schwefelsäure aus.

Schwefligsaures Silber SO^3Ag^2. Entsteht, wenn zu der Lösung von salpetersaurem Silber wässrige schweflige Säure gesetzt und ein Ueberschuss derselben vermieden wird. — Weisser, käsiger Niederschlag. Färbt sich am Licht dunkel und zersetzt sich schon bei 100° in Schwefligsäure-Anhydrid, schwefelsaures Silber und metallisches Silber.

Phosphorsaures Silber. Das *neutrale* Salz PO^4Ag^3 entsteht, wenn zu der Lösung des neutralen oder einfach-sauren phosphorsauren Natriums salpetersaures Silber gesetzt wird, im letzteren Falle neben freier Salpetersäure. — Gelber, amorpher, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslicher Niederschlag. Färbt sich am Licht dunkel und schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung. — Aus seiner Lösung in überschüssiger Phosphorsäure scheidet sich nach dem Eindampfen zur Syrupconsistenz und Zusatz von Aether das *einfach-saure* Salz PO^4HAg^2 als weisses Krystallpulver ab.

Pyrophosphorsaures Silber $P^2O^7Ag^4$. Weisser, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslicher Niederschlag.

Metaphosphorsaures Silber PO^3Ag. Ist wie das metaphosphorsaure Natrium (S. 161) in verschiedenen Modificationen bekannt. Wird die Lösung des glasartigen Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber versetzt, so entsteht ein ganz amorpher weisser Niederschlag, während das krystallinische Natriumsalz bei

Digitized by Google

gleicher Behandlung gut ausgebildete Krystalle $3(PO^3Ag) + H^2O$ liefert.

Arsensaures Silber. Das *neutrale* Salz AsO^4Ag^3 wird aus einer Silbersalzlösung durch arsensaures Kalium oder Natrium als ein rothbrauner, amorpher, in Wasser unlöslicher, in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag gefällt oder als dunkelpurpurfarbiger krystallinischer Niederschlag, wenn eine siedende Lösung von salpetersaurem Silber mit einer fast zur Syrupconsistenz verdampften Lösung von Arsensäure versetzt wird.

Arsenigsaures Silber AsO^3Ag^3. Wird durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer mit salpetersaurem Silber versetzten Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid in Wasser erhalten. — Hellgelber, in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen in Arsenigsäure-Anhydrid, arsensaures Silber und Silber, beim Kochen mit Natronlauge in Arsensäure, die gelöst wird, und zurückbleibendes metallisches Silber, dem ein sauerstoffarmes Oxyd desselben (Ag^4O ?) beigemengt zu sein scheint.

Borsaures Silber $BO^2Ag + \frac{1}{2}H^2O$. Entsteht beim Vermischen kalter Lösungen von neutralem borsaurem Natrium und salpetersaurem Silber. — Weisser oder schwach gelblicher Niederschlag. Wird durch langes Waschen mit Wasser vollständig in Borsäure und zurückbleibendes Silberoxyd zersetzt. Beim Vermischen heisser Lösungen wird nur Silberoxyd, aber kein borsaures Salz gefällt. Eine Lösung von Borax (S. 165) bewirkt in kalten Silbersalzlösungen ebenfalls einen weissen Niederschlag, der beim Waschen mit kaltem Wasser langsam, beim Kochen mit Wasser rasch Borsäure an dieses abgiebt.

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefelsilber Ag^2S. Kommt natürlich vor (Silberglanz, Glaserz) und wird durch Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel oder durch Fällen einer Silbersalzlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten. Metallisches Silber läuft an Schwefelwas-

Digitized by Google

serstoff-haltiger Luft schwarz an, in Folge der Bildung von Schwefelsilber, aber in reinem Schwefelwasserstoff verändert sich das Silber nicht und kann sogar mit Schwefelwasserstoffwasser auf 200° erhitzt werden, ohne sich zu schwärzen. Nur bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff findet die Bildung von Schwefelsilber statt. — Das natürliche bildet schwärzlich bleigraue, geschmeidige und biegsame reguläre Krystalle, die oft reihen- oder treppenförmig gruppirt sind, oder derbe eingesprengte Massen. — Das künstlich durch Zusammenschmelzen bereitete ist krystallinisch, metallglänzend, bleigrau; das aus den Lösungen gefällte ein amorphes schwarzes Pulver. In Wasser unlöslich, in Salpetersäure ziemlich schwer löslich, in Ammoniak unlöslich. Verwandelt sich bei vorsichtigem, nicht zu starkem Erhitzen an der Luft langsam in schwefelsaures Silber.

Silber-Sulfarsenit AsS^3Ag^3 [1]) und **Silbersulfantimonit** SbS^3Ag^3 finden sich in der Natur als hexagonal krystallisirte Mineralien. Ersteres, *lichtes Rothgiltigerz*, ist dunkelroth durchscheinend und enthält meistens wechselnde Mengen von Antimon; letzteres, *dunkles Rothgiltigerz*, ist dunkelroth bis schwärzlich bleigrau, metallisch glänzend und undurchsichtig.

Selensilber Ag^2Se und **Tellursilber** Ag^2Te kommen natürlich vor, ersteres in meistens dünnen, eisenschwarzen, geschmeidigen Platten, letzteres in blei- oder stahlgrauen körnigen Massen.

e. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Silber-Ammoniak-Verbindungen. Die meisten Silbersalze absorbiren bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutende Quantität trocknen Ammoniakgases und lösen sich in Ammoniak unter Bildung eigenthümlicher, die Elemente des Ammoniaks enthaltender Verbindungen, welche zum Theil daraus sich krystallisirt abscheiden.

---

1) Dem gelben arsenigsauren Silber entsprechend.

Digitized by Google

Chlorsilber-Ammoniak $2 AgCl + 3 NH^3$. Trocknes Chlorsilber absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur eine dieser Formel entsprechende, nahezu 18 pCt. seines Gewichtes betragende Menge von trocknem Ammoniakgas und bildet damit eine weisse Verbindung, welche schon bei 38° alles Ammoniak wieder abgiebt. Aehnlich verhalten sich das Jod-, Fluor- und Cyansilber. Bromsilber absorbirt kein Ammoniak. Alle diese Verbindungen lösen sich auch, mit Ausnahme des Jodsilbers, leicht in wässrigem Ammoniak, aber beim Verdunsten scheiden sie sich unverändert wieder ab. Aus der Lösung des Cyansilbers in warmem Ammoniak krystallisirt jedoch beim langsamen Erkalten eine Verbindung $AgCN + NH^3 = (NH^3Ag).CN$ in langen Prismen, die an der Luft alles Ammoniak wieder verlieren.

Knallsilber (Silberoxyd-Ammoniak) $Ag^2O + 2 NH^3$ (?). Entsteht, wenn frisch gefälltes Silberoxyd mit conc. wässrigem Ammoniak übergossen und die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet wird. — Schwarze Krystalle. Aeusserst unbeständig, zersetzt sich unter heftiger Explosion in trocknem Zustande bei der leisesten Berührung, aber auch in feuchtem Zustande beim Druck. Ist vielleicht Silberamid $AgNH^2$.

Salpetersaures Silber-Ammoniak. Trocknes, gepulvertes salpetersaures Silber absorbirt begierig trocknes Ammoniakgas und bildet damit eine Verbindung $NO^3Ag + 3 NH^3$. Aus einer mit Ammoniak gesättigten conc. wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber scheiden sich rhombische Krystalle $NO^3Ag + 2 NH^3$ ab.

Schwefelsaures Silber-Ammoniak. Trocknes schwefelsaures Silber absorbirt 2 Mol. trocknes Ammoniak. Aus der Lösung des Salzes in Ammoniak krystallisiren beim Erkalten quadratische Krystalle $SO^4Ag^2 + 4 NH^3$.

Phosphorsilber entsteht, wenn man Phosphor auf schmelzendes Silber wirft oder feines Silberpulver im Phosphordampf erhitzt. — Schwärzlich graue Masse, die bei starkem Erhitzen Phosphor abgiebt. Ihre Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Digitized by Google

Antimonsilber Ag^2Sb (oder Ag^4Sb^2) kommt in der Natur in kurzen silberweissen oder gelblichen Säulen krystallisirt vor.

Durch Zusammenschmelzen von Silber mit Antimon, Arsen oder Wismuth erhält man spröde Legirungen.

Silbermünzen. Das zu Münzen und Geräthen verwandte Silber ist nicht reines Silber, sondern eine Legirung von Silber mit Kupfer. Der Gehalt solcher Legirungen an Silber, die *Feinheit* derselben, wurde früher nach der Anzahl von Loth Silber in einer Mark = 16 Loth, jetzt nach der Menge von Silber, die in 1000 Theilen enthalten ist, bestimmt. Thaler und Guldenstücke sind $^{900}/_{1000}$, enthalten also in 1000 Theilen 900 Th. Silber und 100 Th. Kupfer, die Fünfsilbergroschenstücke sind $^{520}/_{1000}$, die Sechs- und Dreikreuzerstücke $^{333}/_{1000}$, die Einkreuzerstücke nur $^{167}/_{1000}$. Das englische Silbergeld ist reicher an Silber, $^{925}/_{1000}$. Zu Silbergeräthen wird in Deutschland meistens 12löthiges (= $^{750}/_{1000}$) benutzt.

X. Gruppe der Alkali-Erdmetalle.

Diese Gruppe wird von den drei einander sehr ähnlichen, *zweiwerthigen* Elementen: *Baryum*, *Strontium* und *Calcium* gebildet.

1. Baryum. Ba.

Atomgewicht 137.

Vorkommen. Nur als Salze, hauptsächlich als schwefelsaures Salz (Schwerspath) und als kohlensaures Salz (Witherit).

Darstellung. Nicht wie die Alkalimetalle durch Erhitzen des kohlensauren Salzes mit Kohle. Durch Zersetzung von geschmolzenem Chlorbaryum mittelst des electrischen Stromes, wie das Lithium (s. S. 130), am leichtesten durch Erhitzen von Baryum-Amalgam im Wasserstoffstrom, wobei das Quecksilber abdestillirt und das Baryum zurückbleibt. Baryumamalgam lässt sich erhalten durch Zersetzung von Chlorbaryum mittelst des

Digitized by Google

electrischen Stromes bei Gegenwart von Quecksilber, oder leichter durch Eintragen von Natriumamalgam in eine conc., fast zum Sieden erhitzte Lösung von Chlorbaryum, oder durch Erhitzen von Chlorbaryum oder Baryt im Kaliumdampf und Behandeln der Masse mit Quecksilber. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene flüssige Amalgam kann zur Reinigung unter Wasser ausgeknetet und dann das überschüssige Quecksilber durch ein Tuch abgepresst werden. Dabei bleibt ein festes Amalgam zurück, welches sich an der Luft nur langsam oxydirt.

Eigenschaften. Hellgelbes Metall. Bei Rothglühhitze schmelzbar. Nicht destillirbar. Oxydirt sich an der Luft rasch und zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ähnlich wie das Natrium.

2. **Strontium.** Sr.

Atomgewicht 87,5.

Vorkommen. Wie das Baryum, aber in viel geringerer Menge, als schwefelsaures Salz (Cölestin) und kohlensaures Salz (Strontianit).

Darstellung. Wie das Lithium und Baryum durch Zersetzung von geschmolzenem Chlorstrontium mittelst des electrischen Stromes.

Eigenschaften. Messinggelbes Metall von 2,5—2,58 spec. Gewicht. Dehnbar. Oxydirt sich an der Luft und verbrennt beim Erhitzen unter glänzender Lichterscheinung zu Oxyd. Zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

3. **Calcium.** Ca.

Atomgewicht 40.

Vorkommen. Ausserordentlich verbreitet und in sehr grosser Menge, hauptsächlich als kohlensaures, schwefelsaures, phosphorsaures und kieselsaures Salz und als Fluorcalcium.

Darstellung. Wie Baryum und Strontium durch Zersetzung von geschmolzenem Chlorcalcium mittelst des electrischen Stro-

Digitized by Google

mes. Durch Erhitzen von Jodcalcium oder einem Gemenge von 1 Mol. Chlorcalcium und 2 Mol. Jodkalium mit Natrium in einem eisernen Tiegel mit gut schliessendem, am besten dicht aufgeschraubtem Deckel. Am praktischsten wird zuerst Zinkcalcium durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von 3 Theilen Chlorcalcium, 4 Theilen Zink und 1 Theil Natrium bei Rothglühhitze bereitet. Der sich am Boden des Tiegels ansammelnde Regulus von Zinkcalcium, welcher 10—16 pCt. Calcium enthält und sich an der Luft nur langsam oxydirt, wird in grossen Stücken in einem aus Gaskohle verfertigten Tiegel, der in einen grösseren hessischen gestellt wird, sehr stark bis zur Verflüchtigung alles Zinks erhitzt. Das zurückbleibende Calcium ist weniger rein, als das durch Electrolyse bereitete.

Eigenschaften. Messinggelb, stark glänzend und dehnbar. Spec. Gewicht 1,55—1,6. An trockner Luft ziemlich beständig, an feuchter überzieht es sich mit einer Schicht von Hydroxyd. Schmilzt bei Rothglühhitze und verbrennt, wenn die Luft Zutritt hat, mit sehr intensivem gelben Licht. Zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft. Wird von verdünnter Salpetersäure gelöst unter sehr heftiger Reaction, die sich zuweilen bis zur Entzündung des Metalls steigert, von conc. Salpetersäure dagegen wird es bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angegriffen, es bleibt darin blank und selbst beim Erhitzen damit findet erst bei einer dem Siedepunct der Säure nahen Temperatur lebhafte Oxydation statt.

Verbindungen der Alkali-Erdmetalle.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Chlorbaryum $BaCl^2 + 2H^2O$. Wird im Grossen durch Auflösen des natürlich vorkommenden kohlensauren Salzes (Witherit) oder des durch Reduction von schwefelsaurem Baryum mit Kohle erhaltenen rohen Schwefelbaryums in Salzsäure dargestellt. — Farblose, glänzende rhombische Tafeln von unangenehmem, bittersalzigem Geschmack. Giftig. Verwittert nicht,

Digitized by Google

verliert sein Krystallwasser aber bei 100° und schmilzt bei Rothglühhitze. In 2 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 1⅓ Theil von 100° löslich. In conc. Salzsäure und in absolutem Alkohol unlöslich.

Chlorstrontium $SrCl^2 + 6H^2O$. Wird wie das Chlorbaryum dargestellt. — Hexagonale Prismen. In Wasser sehr leicht löslich; an feuchter Luft zerfliesslich; auch in Alkohol sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung brennt mit intensiv rother Flamme.

Chlorcalcium $CaCl^2 + 6H^2O$. Wird im Grossen als Nebenproduct bei mehreren chemischen Operationen, z. B. bei der Darstellung von Ammoniak, von chlorsaurem Kalium (s. S. 142) gewonnen. — Um das käufliche oder das aus unreinem kohlensauren Calcium mit roher Salzsäure bereitete unreine Salz zu reinigen, versetzt man die Lösung mit so viel Chlorwasser, bis sie danach riecht, dann mit Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaction, erwärmt, entfernt den aus Hydroxyden von Eisen, Aluminium, Mangan etc. bestehenden Niederschlag durch Filtration, neutralisirt das Filtrat mit etwas reiner Salzsäure und dampft ab. — Grosse, durchsichtige hexagonale Säulen, die schon bei 29° in ihrem Krystallwasser schmelzen, im Vacuum 4 Mol. Wasser, die beiden anderen aber erst über 200° verlieren und sich in eine weisse poröse Masse verwandeln. Diese schmilzt bei Rothglühhitze, wobei, wenn die Luft Zutritt hat, ein kleiner Theil in Kalk übergeht. Das geschmolzene Salz erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen, durchscheinenden krystallinischen Masse, die mit grösster Begierde Wasser anzieht und zerfliesst und deshalb ein vortreffliches Mittel ist, um Gase und Flüssigkeiten von Wasser zu befreien. Auch in Alkohol löst es sich und geht damit eine krystallisirende Verbindung ein, die durch Wasser zersetzt wird. Das krystallisirte, wasserhaltige Salz löst sich in Wasser unter starker Wärmeabsorption. Mit Schnee gemischt bewirkt es eine Temperaturerniedrigung auf — 48°. — Das wasserfreie Salz absorbirt mit

Digitized by Google

grosser Begierde trocknes Ammoniakgas und bildet damit eine pulverige, beim Erhitzen und mit Wasser sich zersetzende Verbindung $CaCl^2 + 8 NH^3$.

Brombaryum $BaBr^2 + 2 H^2O$. Wird am leichtesten erhalten durch Zusammenbringen von 12,5 Theilen Brom mit 1 Theil rothem Phosphor unter Wasser; sobald die Farbe des Broms verschwunden ist, wird mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, Baryumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugesetzt, vom gefällten phosphorsauren Baryum filtrirt und das Filtrat verdunstet. — Gleicht fast in jeder Hinsicht dem Chlorbaryum, ist aber in Alkohol leicht löslich.

Bromstrontium $SrBr^2 + 6 H^2O$ und **Bromcalcium** $CaBr^2$ werden wie das Baryumsalz bereitet und gleichen in fast allen Eigenschaften den Chloriden.

Jodbaryum $BaJ^2 + 2 H^2O$. Lässt sich leicht auf ähnliche Weise wie das Brombaryum bereiten. 1 Theil zerriebener rother Phosphor wird mit 40 Theilen warmem Wasser übergossen, dann allmählich 20 Theile Jod hinzugebracht und dieses durch Zusammenreiben in innige Berührung mit dem Phosphor gebracht. Darauf wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie farblos geworden ist, dann vom unzersetzten Phosphor abgegossen, mit kohlensaurem Baryum gesättigt, Barytwasser bis zur alkalischen Reaction hinzugesetzt, filtrirt und eingedampft. — Ziemlich grosse, farblose rhombische Krystalle. Sehr zerfliesslich, auch in Alkohol leicht löslich. Färbt sich an der Luft rothbraun und wird beim Erhitzen an der Luft unter Verlust alles Jods in Baryt verwandelt.

Jodstrontium $SrJ^2 + 7 H^2O$ und **Jodcalcium** CaJ^2 werden wie das Jodbaryum bereitet. Ersteres bildet sehr leicht lösliche sechsseitige Tafeln, letzteres eine weisse sehr zerfliessliche, auch in Alkohol leicht lösliche Masse. Beim Erhitzen an der Luft verhalten sich beide Verbindungen wie das Jodbaryum.

Digitized by Google

Fluorbaryum $BaFl^2$. Wird durch Neutralisiren von Flusssäure mit kohlensaurem Baryum oder Baryumhydroxyd bereitet. — Weisses, körnig krystallinisches Pulver. In Wasser schwer, in Salzsäure, Salpetersäure und Flusssäure leicht löslich.

Fluorstrontium $SrFl^2$. Wird wie die Baryumverbindung erhalten und gleicht dieser in fast allen Eigenschaften.

Fluorcalcium $CaFl^2$. Kommt als *Flussspath* natürlich vor, entweder in Würfeln oder regulären Octaëdern krystallisirt, oder in derben Massen, farblos oder durch fremde Beimengungen gefärbt. In kleiner Menge ausserdem sehr verbreitet in Pflanzenaschen, in den Knochen, im Schmelz der Zähne etc. Wird durch Digestion von kohlensaurem Calcium oder Calciumhydroxyd mit Flusssäure als ein körniges, weisses Pulver, durch Fällen von Calciumsalzlösungen mit löslichen Fluormetallen als ein gallertartiger Niederschlag erhalten. — In Wasser fast vollständig unlöslich, in verdünnten Säuren etwas löslich. Das natürlich vorkommende phosphorescirt beim Erwärmen im Dunkeln. Schmilzt bei starker Glühhitze ohne Zersetzung. Dient als Flussmittel bei der hüttenmännischen Verarbeitung der Erze.

Kieselfluorbaryum $BaFl^2 + SiFl^4$. Scheidet sich auf Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure zu der Lösung eines Baryumsalzes ab. — Weisses, körnig krystallinisches Pulver. In Wasser fast unlöslich (in 3500 Theilen bei gewöhnlicher Temperatur, in 1200 Theilen bei 100°), in Alkohol ganz unlöslich.

Kieselfluorstrontium $SrFl^2 + SiFl^4 + 2H^2O$ und **Kieselfluorcalcium** $CaFl^2 + SiFl^4 + 2H^2O$ werden durch Auflösen der kohlensauren Salze in Kieselfluorwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung erhalten. — Beide bilden in Wasser leicht lösliche, monokline Krystalle.

Cyanbaryum $Ba(CN)^2$, **Cyanstrontium** $Sr(CN)^2$ und **Cyancalcium** $Ca(CN)^2$ entstehen, wenn über die mit Kohle gemengten Oxyde atmosphärische Luft geleitet wird und lassen sich am leichtesten darstellen durch Glühen von Baryum-, Strontium- oder Calciumeisencyanür (s. Eisen) unter Abschluss der Luft

Digitized by Google

und Auslaugen mit Wasser oder durch Sättigen der Hydroxyde mit wässriger Blausäure. — Weisse, in Wasser ziemlich schwer lösliche Körper, deren Lösung alkalisch reagirt und an der Luft unter Abscheidung der kohlensauren Salze zersetzt wird. Das *Cyancalcium* krystallisirt in Würfeln.

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Die Elemente dieser Gruppe bilden je zwei Verbindungen mit Sauerstoff, ein normales Oxyd MO und ein Superoxyd MO^2.

Baryumoxyd (*Baryt*) BaO. Wird am besten durch Zersetzung des salpetersauren Salzes, anfänglich bei schwacher, schliesslich bei starker Glühhitze, bereitet. Das kohlensaure Baryum verliert bei sehr hoher Temperatur Kohlensäure-Anhydrid und geht in Baryt über, aber nur äusserst schwierig vollständig, leichter wenn es vorher mit Kohle oder organischen Körpern, die beim Glühen Kohlenstoff abscheiden, wie Harze, Theer etc. gemengt ist. — Graulich weisse, amorphe, leicht zerreibliche Masse von 4,0 spec. Gewicht. Im Knallgasgebläse schmelzbar.

Strontiumoxyd (*Strontian*) SrO. Wird wie die vorige Verbindung bereitet und gleicht ihr ausserordentlich.

Calciumoxyd (*Kalk, gebrannter Kalk*) CaO. Wird im Grossen durch Glühen von Kalkstein (unreinem kohlensaurem Calcium) in eigenen Oefen, Kalköfen, bereitet. Rein am leichtesten zu erhalten durch sehr starkes Glühen von reinem Marmor oder Kalkspath in einem Tiegel, dessen Boden durchlöchert ist, damit ein Gasstrom die Masse durchdringen und das gebildete Kohlensäure-Anhydrid beständig fortführen kann. In einer Kohlensäure-Atmosphäre verliert das kohlensaure Salz nur äusserst schwierig und unvollständig die Kohlensäure. — Weisse, amorphe Masse, bei den höchsten Temperaturen und selbst im Knallgasgebläse unschmelzbar, geräth darin aber ins Weissglühen und strahlt ein sehr intensives Licht aus (s. S. 26).

Baryumsuperoxyd BaO^2. Entsteht, wenn über schwach glühenden Baryt trockne atmosphärische Luft oder besser trockner

Digitized by Google

Sauerstoff geleitet wird. Auf diese Weise aber nicht rein, sondern nur gemengt mit mehr oder weniger Baryt zu erhalten. Um es zu reinigen, wird das Product mit Wasser zerrieben, dann allmählich mit sehr verdünnter Salzsäure übersättigt, die Lösung, welche Chlorbaryum und Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 27) enthält, filtrirt und mit überschüssigem Barytwasser versetzt. Es scheidet sich eine Verbindung des Superoxyds mit Wasser in glänzenden Blättchen ab, die in Wasser unlöslich ist und im Vacuum das Wasser vollständig verliert. — Weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Spaltet sich bei starker Glühhitze in Sauerstoff und Baryt. Löst sich in verdünnten Säuren unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, wird von conc. Schwefelsäure unter Entwicklung von Ozon- und Wasserstoffsuperoxydhaltigem Sauerstoff in schwefelsaures Baryum verwandelt.

Strontiumsuperoxyd SrO^2 und **Calciumsuperoxyd** CaO^2 werden in Verbindung mit Wasser als Krystallblättchen gefällt, wenn zu einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (Lösung des Baryumsuperoxyds in verdünnter Salzsäure) Strontian- oder Kalkwasser gesetzt wird.

Baryumhydroxyd (*Barythydrat*) $Ba(OH)^2$. Entsteht unter starker Wärmeentwicklung, wenn Baryt mit Wasser zusammenkommt. Wird aus der wässrigen Lösung von Baryumsalzen durch Kali- oder Natronlauge, aber nicht durch Ammoniak gefällt. — Krystallisirt aus Wasser in grossen vierseitigen Säulen oder Blättern mit 8 Mol. Krystallwasser ($Ba(OH)^2 + 8H^2O$). In 20 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 3 Theilen von 100° löslich. Die Lösung, *Barytwasser*, reagirt und schmeckt stark alkalisch, zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an und trübt sich in Folge der Ausscheidung von kohlensaurem Baryum. Verliert sein Krystallwasser grösstentheils schon im Vacuum, vollständig bei Rothglühhitze, wobei das wasserfreie Hydroxyd ohne Zersetzung schmilzt und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

Strontiumhydroxyd (*Strontianhydrat*) $Sr(OH)^2$. Gleicht vollständig der Baryumverbindung und krystallisirt wie diese aus

Digitized by Google

Wasser mit 8 Mol. Krystallwasser. Ist in Wasser etwas schwerer löslich und spaltet sich bei sehr starker Glühhitze in Strontiumoxyd und Wasser.

Calciumhydroxyd (*Kalkhydrat, gelöschter Kalk*) $Ca(OH)^2$. Kalk verwandelt sich bei Berührung mit Wasser unter Freiwerden von viel Wärme in diese Verbindung. — Weisse, amorphe Masse. In Wasser schwer löslich, in siedendem schwerer als in kaltem. 1 Theil des Hydroxyds löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 6—700 Theilen, bei 100° erst in der doppelten Menge Wasser. Die Lösung, *Kalkwasser*, reagirt alkalisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Beim Verdunsten im Vacuum scheidet es sich aus dieser Lösung in kleinen Krystallen ohne Krystallwasser ab. Mit weniger Wasser, als zur Lösung erforderlich ist, bildet es einen dicken weissen Brei, *Kalkmilch*. Bei Glühhitze spaltet es sich leicht in Kalk und Wasser.

Das mit Wasser zum Brei angerührte Hydroxyd absorbirt aus der Luft Kohlensäure und erstarrt damit allmählich, besonders wenn ihm noch Kieselsäure (Sand) beigemengt worden ist, zu einer steinharten Masse. Darauf beruht die Anwendung des Hydroxyds als *Mörtel* (Kalkmörtel, Luftmörtel). Der sogenannte *hydraulische Mörtel* oder *Cement* wird gewonnen durch Erhitzen von gebranntem Kalk mit amorpher Kieselsäure oder durch schwaches Glühen von Kalksteinen, die Kieselsäure oder kieselsaures Aluminium (Thon) in reichlicher Menge enthalten. Er besteht im Wesentlichen aus Silicaten von Calcium und Aluminium, welche die Eigenschaft haben, sich mit Wasser ohne Erhitzung zu verbinden und damit eine steinharte Masse zu bilden, auf welche Wasser keinen weiteren Einfluss mehr ausübt.

c. Veunrbindgen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

Salpetersaures Baryum $(NO^3)^2Ba = \frac{NO^2.O}{NO^2.O}Ba$. Durch Auflösen von kohlensaurem Baryum oder rohem Schwefelbaryum (S. 204) in verdünnter Salpetersäure. — Farblose, glänzende reguläre Octaëder. In 12 Theilen Wasser von gewöhnlicher

Digitized by Google

Temperatur, in 3—4 Theilen von 100° löslich, in Salpetersäure fast unlöslich; wird deshalb aus einer Lösung von Chlorbaryum durch überschüssige Salpetersäure ausgefällt. In Alkohol völlig unlöslich. Leicht schmelzbar. Wird in der Feuerwerkerei zur Bereitung von Grünfeuer benutzt.

Salpetersaures Strontium $(NO^3)^2Sr$. Krystallisirt aus warmen concentrirten Lösungen in wasserfreien Octaëdern, aus kalten Lösungen in monoklinen Krystallen mit 4 Mol. Krystallwasser, die an der Luft verwittern und bei 100° das Wasser vollständig verlieren. Leichter löslich als das Baryumsalz (in 5 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $^1/_2$ Theil von 100°). In Alkohol unlöslich. Dient in der Feuerwerkerei zur Bereitung von Rothfeuer.

Salpetersaures Calcium $(NO^3)^2Ca$. Bildet sich häufig an feuchten Mauern, namentlich in Viehställen, ist im Ackerboden und in grosser Menge in den Salpeterlaugen (s. salpetersaures Kalium S. 140) enthalten. — Krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner concentrirten wässrigen Lösung in monoklinen Krystallen mit 4 Mol. Krystallwasser. In wasserfreiem Zustande bildet es eine weisse zerfliessliche, auch in Alkohol leicht lösliche Krystallmasse.

Salpetrigsaures Baryum $(NO^2)^2Ba + H^2O$, **salpetrigsaures Strontium** $(NO^2)^2Sr$ und **salpetrigsaures Calcium** $(NO^2)^2Ca + H^2O$, entstehen beim vorsichtigen Erhitzen der salpetersauren Salze und werden in reinem Zustande am leichtesten erhalten durch Zusatz der Chloride zu einer siedend heissen Lösung von salpetrigsaurem Silber (S. 180), Abfiltriren vom Chlorsilber und Verdampfen des Filtrats. — Alle drei Salze bilden farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen.

Chlorsaures Baryum $(ClO^3)^2Ba + H^2O$. Bildet sich, wenn Chlor in eine warme Lösung des Hydroxyds eingeleitet wird, lässt sich aber von dem gleichzeitig entstehenden Chlorbaryum nicht trennen. Um es darzustellen, wird am besten ein Gemisch von 1 Mol. schwefelsaurem Aluminium mit 1 Mol. Schwefelsäure

Digitized by Google

und 2 Mol. chlorsaurem Kalium mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und damit eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird das 2—3fache Volumen Alkohol hinzugesetzt, vom gefällten Alaun abfiltrirt, der Niederschlag mit 50procentigem Alkohol gewaschen, das Filtrat mit Barythydrat neutralisirt, der Alkohol verdunstet, vom gefällten schwefelsauren Baryum und Aluminiumhydroxyd abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Farblose, monokline Krystalle. In 4 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Sehr geeignet zur Bereitung von freier Chlorsäure (s. S. 39).

Chlorsaures Strontium $(ClO^3)^2Sr + 5H^2O$ und **chlorsaures Calcium** $(ClO^3)^2Ca + 2H^2O$ werden wie das Baryumsalz dargestellt und bilden in Wasser sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Krystalle.

Ueberchlorsaures Baryum $(ClO^4)^2Ba + 4H^2O$. Durch Neutralisation von Ueberchlorsäure mit dem Hydroxyd oder kohlensauren Salz. — Grosse, monokline Säulen. An der Luft zerfliesslich, auch in Alkohol leicht löslich.

Das *Strontium*- und *Calciumsalz* gleichen dem Baryumsalz.

Unterchlorigsaures Baryum $(ClO)^2Ba$, **-Strontium** $(ClO)^2Sr$ und **-Calcium** $(ClO)^2Ca$ sind in reinem Zustande nicht bekannt. Gemengt mit den Chloriden erhält man sie durch Ueberleiten von Chlorgas über die Hydroxyde bei gewöhnlicher Temperatur. Der *Chlorkalk* (Bleichkalk), welcher auf diese Weise im Grossen bereitet wird, ist ein Gemenge von unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium mit mehr oder weniger Kalkhydrat. Letzteres bleibt beim Auflösen in Wasser grösstentheils zurück. Er bildet ein weisses, schwach nach unterchloriger Säure riechendes Pulver. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure entwickeln daraus Chlor und zwar doppelt so viel, als im unterchlorigsauren Calcium enthalten ist, weil die hinzugesetzte oder aus dem Chlorcalcium frei werdende Salzsäure sich mit der frei werdenden unterchlorigen Säure in Wasser und 2 Atome Chlor

Digitized by Google

zersetzt. Bei Glühhitze entwickelt er Sauerstoff, in Folge der Umwandlung des unterchlorigsauren Calciums in Chlorcalcium, ebenso beim Erhitzen seiner concentrirten wässrigen Lösung. In verdünnter Lösung zersetzt sich das unterchlorigsaure Salz beim Kochen ohne Entwicklung von Sauerstoff in Chlorcalcium und chlorsaures Calcium, sind aber kleine Mengen der Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan etc. vorhanden, so wird aller Sauerstoff frei und es bildet sich nur Chlorcalcium.

Kohlensaures Baryum $CO^3Ba = CO\begin{cases}O\\O\end{cases}Ba$. Kommt natürlich vor und bildet den Witherit. Wird am leichtesten rein erhalten, durch Eingiessen einer Lösung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryum in eine Lösung von überschüssigem kohlensauren Ammonium und Waschen des Niederschlags mit siedendem Wasser. — Das natürliche bildet glänzende rhombische Krystalle, das durch Fällung bereitete ein weisses Pulver. In reinem Wasser unlöslich, in Kohlensäure-haltigem etwas löslich. Schmilzt bei stärkster Weissglühhitze und giebt dabei langsam Kohlensäure-Anhydrid ab.

Kohlensaures Strontium CO^3Sr. Kommt in rhombischen Krystallen als Strontianit vor. Wird bereitet und besitzt fast genau dieselben Eigenschaften, wie das Baryumsalz.

Kohlensaures Calcium CO^3Ca. Kommt ausserordentlich verbreitet in der Natur vor. In farblosen, durchsichtigen hexagonalen Krystallen, meistens Rhomboëdern, krystallisirt, bildet es den Kalkspath, in rhombischen Säulen krystallisirt den Arragonit, als körnig krystallinische Masse den Marmor. In amorphem oder wenigstens nicht deutlich krystallinischem Zustande und in der Regel durch fremde Beimengungen verunreinigt, als Kalkstein, bildet es ganze Gebirgsmassen. Ausserdem kommt es sehr allgemein in der Ackererde und fast in jedem Quell- und Brunnenwasser vor. In letzteren ist es durch Vermittlung der gleichzeitig darin enthaltenen Kohlensäure gelöst; beim Entweichen der Kohlensäure scheidet es sich daraus ab. So entstehen der Kalktuff, die Sprudelsteine, Tropfsteine oder Stalac-

Digitized by Google

titen, der Kalksinter etc., die alle im Wesentlichen aus kohlensaurem Calcium bestehen. Im thierischen Organismus kommt es als wesentlicher Bestandtheil der Knochen vor, auch bestehen die Schalen der Muscheln und Eier, die Gehäuse der Schnecken etc. fast nur daraus. Die Kreide, welche oft ganze Felsmassen bildet und aus den Schalen von sehr kleinen Thieren besteht, ist ebenfalls kohlensaures Calcium. — Aus den Lösungen von Calciumsalzen scheidet es sich auf Zusatz der kohlensauren Salze der Alkalimetalle als ein weisses amorphes aber bald krystallinisch werdendes Pulver ab, in heissen Lösungen nimmt es meistens die Form des Arragonits, in kalten die des Kalkspaths an, doch sind darauf auch andere in der Lösung befindliche Körper von Einfluss. In reinem Wasser fast unlöslich, in Kohlensäurehaltigem leichter löslich. Spaltet sich bei Glühhitze viel leichter in Oxyd und Kohlensäure-Anhydrid, als das Baryum- und Strontiumsalz.

Schwefelsaures Baryum $SO^4Ba = SO^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right. Ba$. Kommt als Schwerspath in rhombischen Säulen oder Tafeln krystallisirt vor und bildet oft grosse Gänge im älteren Gebirge. Aus Baryumsalzlösungen wird es durch Schwefelsäure als ein feines, weisses Pulver gefällt. In Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich. In frisch gefälltem Zustande in conc. Schwefelsäure bei 100^0 reichlich löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich bei höherer Temperatur ein saures Salz $(SO^4H)^2Ba$ in zarten glänzenden Prismen ab. Dasselbe Salz aber mit 2 Mol. Krystallwasser scheidet sich in weichen asbestähnlichen Nadeln ab, wenn die Lösung einige Zeit an feuchter Luft steht. Von Wasser wird das saure Salz sofort in das neutrale und freie Schwefelsäure zersetzt.

Das künstlich bereitete schwefelsaure Baryum wird unter den Namen »blanc fix« oder Permanentblau als weisse Farbe angewandt.

Schwefelsaures Strontium SO^4Sr. Kommt als Cölestin in farblosen rhombischen Krystallen oder in faserigen, in der

Digitized by Google

Regel bläulichen Massen vor. Aus Lösungen von Strontiumsalzen fällt Schwefelsäure das Salz als weissen, in der Regel krystallinischen Niederschlag. — In Wasser und namentlich in verdünnten Säuren etwas löslich. Die klare wässrige Lösung bewirkt in Lösungen von Baryumsalzen eine starke Trübung. Unterscheidet sich von dem schwefelsauren Baryum wesentlich dadurch, dass es in Berührung mit Lösungen der kohlensauren Salze der Alkalimetalle schon in der Kälte und ebenso durch Kochen mit einer gemischten Lösung von 2 Th. kohlensaurem und 1 Th. schwefelsaurem Kalium vollständig in kohlensaures Salz übergeht, während das Baryumsalz dadurch nicht verändert wird. — Gegen conc. Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie das Baryumsalz.

Schwefelsaures Calcium SO^4Ca. Kommt wasserfrei in rhombischen Krystallen oder körnig krystallinischen Massen als Anhydrit oder mit 2 Mol. Krystallwasser als Gyps entweder in monoklinen Krystallen (Gypsspath, Marienglas, Fraueneis) oder körnig krystallinisch (Alabaster) oder dicht und weniger rein (Gypsstein) vor. Ist in der Ackererde und fast in jedem Brunnen- und Quellwasser enthalten. Scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure zu nicht gar zu verdünnten Lösungen von Calciumsalzen als krystallinischer Niederschlag mit 2 Mol. Krystallwasser ab. In Wasser schwer löslich (in ungefähr 400 Th. von gewöhnlicher Temperatur), leichter in verdünnter Salzsäure. Verliert sein Krystallwasser grösstentheils schon bei 100—120°, vollständig aber erst über 200°. Das bei nicht zu hoher Temperatur entwässerte Salz (gebrannter Gyps) nimmt in Berührung mit Wasser dieses wieder auf, weshalb ein mit Wasser bereiteter Brei von gebranntem Gyps nach kurzer Zeit erhärtet und die Form, in welcher er sich befindet, ausfüllt. Darauf beruht die Anwendung des Gyps zur Herstellung von Figuren, Abdrücken etc. Das wasserfreie Salz schmilzt bei Rothglühhitze und erstarrt krystallinisch. Lösungen von kohlensauren Salzen der Alkalimetalle verwandeln den Gyps schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch und vollständig in kohlensaures

Digitized by Google

Calcium. Bei der Digestion mit conc. Schwefelsäure bei 80—100° geht er in eine krystallinische Masse von *saurem Salz* $(SO^4H)^2Ca$ über. Gleichzeitig löst sich dabei ein Theil des Salzes auf; die Lösung scheidet beim Verdampfen erst neutrales Salz ab und erstarrt dann zu einer aus flachen, seideglänzenden Prismen bestehenden Masse $(SO^4H)^2Ca + 2(SO^4H^2)$, die bei etwas über 100° schmilzt und durch Wasser augenblicklich in neutrales Salz und freie Schwefelsäure zersetzt wird.

Schwefelsaures Calcium - Kalium $(SO^4)^2CaK^2 + H^2O =$ $SO^2\begin{cases}OK\\O\end{cases}Ca\; SO^2\begin{cases}O\\OK\end{cases}$ $+ H^2O$ u. **schwefelsaures Calcium-Natrium** $(SO^4)^2CaNa^2$ entstehen, wenn schwefelsaures Calcium mit conc. Lösungen von schwefelsaurem Kalium oder Natrium digerirt wird. Das Natriumsalz kommt in der Natur in monoklinen Krystallen (Glauberit) als Begleiter des Steinsalzes vor. Das Kaliumsalz bildet eine aus zarten Blättern bestehende Krystallmasse. Beide Verbindungen werden durch Wasser zersetzt.

Die *selensauren Salze* gleichen fast in jeder Hinsicht den schwefelsauren.

Schwefligsaures Baryum SO^3Ba, **-Strontium** SO^3Sr und **-Calcium** $SO^3Ca + 2H^2O$ werden durch Zusatz von neutralem schwefligsaurem Natrium zu Baryum-, Strontium- und Calciumsalzlösungen als Niederschläge erhalten. — Weisse, in Wasser schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. In wässriger schwefliger Säure löslich und daraus krystallisirend. Beim Glühen an der Luft verwandeln sie sich in schwefelsaure Salze, unter Luftabschluss in schwefelsaure Salze und Schwefelmetalle.

Unterschwefelsaures Baryum $S^2O^6Ba + 2H^2O$. Wird durch genaues Ausfällen einer Lösung von unterschwefelsaurem Mangan (s. dieses) mit Baryumhydroxyd oder Schwefelbaryum und Verdunsten des Filtrats erhalten. — Grosse, glänzende, monokline

Digitized by Google

Krystalle. In Wasser leicht löslich. Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit 4 Mol. Krystallwasser in leicht verwitternden, monoklinen Krystallen. Zersetzt sich nicht beim Kochen seiner Lösung. Wird diese aber mit Salzsäure angesäuert und dann gekocht, so entwickelt sich Schwefligsäure-Anhydrid und es scheidet sich schwefelsaures Baryum ab. Auch beim Glühen spaltet es sich in schwefelsaures Baryum und Schwefligsäure-Anhydrid.

Unterschwefelsaures Strontium $S^2O^6Sr + H^2O$ und **-Calcium** $S^2O^6Ca + 4\,H^2O$ sind leicht lösliche, hexagonale Krystalle.

Unterschwefligsaures Baryum $S^2O^3Ba + H^2O$. Wird durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natrium zu der conc. wässrigen Lösung eines Baryumsalzes als ein krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag erhalten.

Unterschwefligsaures Strontium $S^2O^3Sr + 5H^2O$ und **unterschwefligsaures Calcium** $S^2O^3Ca + 6H^2O$ werden am leichtesten durch Sättigen einer Lösung von Schwefel in den Hydroxyden mit Schwefligsäure-Anhydrid bereitet. Ersteres bildet glänzende, monokline Krystalle, letzteres trikline Säulen. Beide Salze sind in Wasser leicht löslich.

Phosphorsaures Baryum. 1) *Neutrales* $(PO^4)^2Ba^3$. Entsteht auf Zusatz von gewöhnlichem (einfach-saurem) phosphorsauren Natrium zu der mit etwas Ammoniak versetzten wässrigen Lösung eines Baryumsalzes. — Weisser, in Wasser unlöslicher, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag. — 2) *Einfach-saures* PO^4HBa wird aus der wässrigen Lösung eines Baryumsalzes durch das entsprechende Natriumsalz gefällt. — Weisser krystallinischer, in Wasser und vielen Salzlösungen etwas, in Säuren leicht löslicher Niederschlag. 3) *Zweifach-saures* $(PO^4H^2)^2Ba$ wird durch Auflösen des neutralen oder einfach-sauren Salzes in Phosphorsäure und Verdunsten der Lösung erhalten. — Farblose, sauer reagirende Krystalle, in wenig Wasser löslich, wird durch viel Wasser in einfach-saures Salz und freie Phosphorsäure zerlegt.

Digitized by Google

Phosphorsaures Strontium. Die drei Salze werden wie die Baryumsalze bereitet und gleichen diesen vollständig.

Phosphorsaures Calcium. 1) *Neutrales* $(PO^4)^2Ca^3$. Kommt in Verbindung mit Fluor- und Chlorcalcium in hexagonalen Krystallen als Apatit (empirische Zusammensetzung $3[(PO^4)^2Ca^3] + CaFl^2(Cl^2)$), amorph und in der Regel stark verunreinigt in grossen Lagern als Phosphorit, Osteolith, Sombrerit etc. vor. Sehr verbreitet in der Ackererde; wird daraus von den Pflanzen aufgenommen und ist deshalb in fast allen Pflanzenaschen enthalten. Bildet den Hauptbestandtheil der Knochen (die Knochenasche enthält durchschnittlich 85 pCt. phosphorsaures Calcium), der Zähne, Fischschuppen etc. Ist in den Excrementen enthalten (im Guano, den Coprolithen) und die festen Excremente der fleischfressenden Thiere bestehen oft vorzugsweise daraus. Wird künstlich wie das Baryumsalz dargestellt und scheidet sich als ein gallertartiger Niederschlag ab, der selbst nach dem Trocknen im Vacuum noch Wasser zurückhält. In reinem Wasser fast vollständig unlöslich, in Kohlensäure-haltigem und in mehreren Salzlösungen leichter, in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure leicht löslich. Aus seiner Lösung in Säuren wird es durch Ammoniak unverändert wieder gefällt. — 2) *Einfach-saures* $PO^4HCa + 2H^2O$. Kommt in kleinen, glänzenden monoklinen Prismen (Brushit) in einigen Guanosorten vor. Wird rein erhalten, wenn zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung [1]) von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium Chlorcalcium gesetzt wird, wobei es sich in kleinen Krystallen abscheidet, die sich gegen Wasser, Salzlösungen und Säuren dem neutralen Salz ähnlich verhalten. — 3) *Zweifach-saures* $(PO^4H^2)^2Ca + H^2O$. Wird durch Eindampfen der Lösung des neutralen oder einfach-sauren Salzes in Salzsäure oder Phosphorsäure erhalten. — Glänzende, farblose Blättchen. An der Luft zerfliesslich, in kaltem Wasser vollständig löslich, beim Kochen dieser Lösung zerfällt es in einfach-saures Salz, welches sich abscheidet und freie

1) Ohne Zusatz von Essigsäure scheidet sich ein Gemenge von neutralem und einfach-saurem Salz ab.


Digitized by Google

Phosphorsäure. Auch essigsaures Natrium fällt aus seiner Lösung das einfach saure Salz. Es verliert bei 100 ⁰ ohne weitere Zersetzung sein Krystallwasser, zersetzt sich bei 200⁰ in Wasser, pyrophosphorsaures Calcium und Metaphosphorsäure, hinterlässt bei stärkerem Erhitzen aber reines metaphosphorsaures Calcium. — Es bildet sich auch, wenn das neutrale Salz mit der nöthigen Menge Schwefelsäure behandelt wird neben schwefelsaurem Calcium und ist deshalb in den auf diese Weise bereiteten Düngmitteln, den sogenannten Superphosphaten, dem „aufgeschlossenen Guano“ etc. enthalten.

Pyrophosphorsaures Baryum $P^2O^7Ba^2$, **pyrophosphorsaures Strontium** $P^2O^7Sr^2$ und **pyrophosphorsaures Calcium** $P^2O^7Ca^2$ entstehen durch Fällung der löslichen Salze mit pyrophosphorsaurem Natrium und durch Glühen der einfach-sauren phosphorsauren Salze. — Weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Körper.

Von den *metaphosphorsauren* Salzen sind, wie bei den Alkalisalzen, mehrere Modificationen mit verschiedenen Eigenschaften bekannt. Das *Calciumsalz* $(PO^3)^2Ca$ zersetzt sich beim Glühen mit Kohle in Phosphor, pyrophosphorsaures Calcium und Kohlenoxyd (s. Darstellung des Phosphors S. 61.)

Arsensaures Baryum, -Strontium und **-Calcium**, werden wie die phosphorsauren Salze bereitet und gleichen diesen sehr. Die *neutralen* Salze $(AsO^4)^2Ba^3$, $(AsO^4)^2Sr^3$ und $(AsO^4)^2Ca^3$ sind weisse, in Wasser unlösliche, in Säuren leicht lösliche Niederschläge. — Die *einfach-sauren* Salze sind krystallinische, in Wasser fast unlösliche Niederschläge, die 1 oder $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Das *Calciumsalz* kommt in der Natur vor als Haidingerit $AsO^4HCa + H^2O$ in rhombischen Krystallen und als Pharmakolith oder Arsenikblüthe $AsO^4HCa + 2\frac{1}{2}H^2O$ in feinen, büschel- oder sternförmig gruppirten monoklinen Prismen. — Von den *zweifach-sauren* Salzen krystallisirt das *Baryumsalz* $(AsO^4H^2)^2Ba + 2H^2O$ in Quadratoctaëdern, das *Strontiumsalz* $(AsO^4H^2)^2Sr + 2H^2O$ und das *Calciumsalz* $(AsO^4H^2)^2Ca + H^2O$ in Blättchen.

Digitized by Google

Die *antimonsauren Salze* sind weisse, wenig bekannte Niederschläge.

Die *phosphorigsauren Salze* $PO^3HBa + {}^1/_2H^2O$, $PO^3HSr + 1^1/_2H^2O$ und $PO^3HCa + 1^1/_2H^2O$ werden durch Fällung der gelösten Chloride mit phosphorigsaurem Natrium oder Ammonium erhalten. Es sind fein krystallinische, lockere Niederschläge.

Die *unterphosphorigsauren Salze* $(PO^2H^2)^2Ba$, $(PO^2H^2)^2Sr$ und $(PO^2H^2)^2Ca$ entstehen neben Phosphorwasserstoff beim Erwärmen der Hydroxyde mit Wasser und Phosphor. Sie sind in Wasser leicht löslich. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in glänzenden Säulen oder Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, bei Gegenwart von freier unterphosphoriger Säure in wasserfreien quadratischen Tafeln. Das *Strontiumsalz* ist seiner Leichtlöslichkeit wegen schwierig in guten Krystallen zu erhalten. Das *Calciumsalz* bildet wasserfreie monokline Säulen. Bei Glühhitze zersetzen sich die drei Salze in Phosphorwasserstoff, Wasser und pyrophosphorsaure Salze.

Die neutralen *borsauren Salze* $(BO^2)^2Ba$, (BO^2) Sr und $(BO^2)^2Ca$ werden aus den Lösungen der Chloride durch neutrales borsaures Natrium als weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge gefällt. Das *Calciumsalz* kommt in der Natur in wasserfreien regulären Krystallen (Rhodicit) und in monoklinen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser (Hydroborocalcit) vor. — Boraxlösung erzeugt in den Lösungen der Chloride ähnliche, aber anders zusammengesetzte Niederschläge. — Eine wasserhaltige Verbindung von borsaurem Calcium mit borsaurem Natrium, Boronatrocalcit ($B^4O^7Ca + BO^2Na + 7^1/_2H^2O$?), findet sich in Chile und Bolivien in knolligen, faserig krystallinischen Massen.

Die *kieselsauren Salze* SiO^3Ba, SiO^3Sr und SiO^3Ca werden aus den Lösungen der Chloride durch eine Lösung des krystallinischen Natriumsalzes (S. 166) in wasserhaltigem Zustande als flockige oder gallertartige Niederschläge gefällt. Das *Calciumsalz* kommt wasserfrei in weissen krystallinischen Massen als Wollastonit (Tafelspath) in der Natur vor. Eine Verbindung

Digitized by Google

von kieselsaurem und borsaurem Calcium kommt in kurzen monoklinen Säulen krystallisirt als Datolith vor. Ausserdem finden sich zahlreiche Silicate, welche ausser Metallen dieser Gruppe (besonders Calcium) andere Metalle (besonders Aluminium) enthalten.

Das *Glas* ist im Wesentlichen ein Calcium-Natrium- oder Calcium-Kalium-Silicat. Es wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure-Anhydrid (Quarz oder Sand) mit gebranntem Kalk oder kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Natrium oder Kalium. Das gewöhnliche Glas enthält meistens nur Natrium, Natronglas; das Kaliglas (böhmisches Glas) ist viel schwerer schmelzbar, als das Natronglas. Werden, wie fast immer, bei der Glasfabrikation unreine, eisenhaltige Materialien angewandt, so ist das Glas mehr oder weniger grün gefärbt; durch Zusatz kleiner Mengen von Manganoxyden, welche für sich allein das Glas violett färben, wird die dem Violett complementäre grüne Farbe aufgehoben. — Zu optischen Zwecken wird ein Glas bereitet, welches statt des Calciums Blei enthält (Bleiglas, Krystallglas, Flintglas), indem man statt des Kalks kohlensaures Blei oder Mennige anwendet. Dieses Glas bricht das Licht stärker, ist glänzender und viel leichter schmelzbar als das Kalkglas.

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefelbaryum BaS. Entsteht, wenn das Oxyd in einem Strom von Schwefelwasserstoff geglüht, oder über glühendes kohlensaures Baryum ein Gemenge von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoffdampf geleitet oder schwefelsaures Baryum im Wasserstoffstrom oder mit reducirenden Körpern auf hohe Temperatur erhitzt wird. Am leichtesten darstellbar durch starkes Glühen eines innigen Gemenges von 20 Th. Schwerspathpulver, 4 Th. Kienruss und 1 Th. Colophonium; die so erhaltene Masse, aus welcher sich das reine Schwefelbaryum nicht isoliren lässt, dient zur Darstellung anderer Baryumverbindungen (vergl. Chlorbaryum S. 187, salpetersaures Baryum S. 193). — In reinem Zustande bildet es eine weisse Masse, die sich an der Luft unter

Digitized by Google

Absorption von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure zersetzt. Von Wasser wird es gelöst, aber unter Zersetzung in Baryumhydrosulfid und -Hydroxyd.

Baryumhydrosulfid (Baryumsulfhydrat) $Ba(SH)^2$. Entsteht neben Baryumhydroxyd, wenn Schwefelbaryum in Wasser gelöst wird. Aus der gelben Flüssigkeit krystallisirt zuerst das Hydroxyd aus. Rein erhält man es, wenn man diese Lösung oder eine Lösung von reinem Hydroxyd mit Schwefelwasserstoff sättigt. — Farblose, wasserhaltige Krystalle. In Wasser leicht löslich. Verliert beim Erhitzen unter Luftabschluss zuerst das Krystallwasser und zersetzt sich dann in Schwefelwasserstoff und Schwefelbaryum.

Schwefelreichere Verbindungen, *Polysulfide*, entstehen, wenn das Sulfid mit Schwefel geschmolzen oder in einer Lösung von Baryumhydrosulfid bei Siedhitze Schwefel aufgelöst wird. Mehrere dieser Verbindungen krystallisiren aus Wasser in gelben oder rothen Krystallen mit Krystallwasser.

Schwefelstrontium SrS und **Strontiumhydrosulfid** $Sr(SH)^2$ werden wie die Baryumverbindungen dargestellt und gleichen diesen vollständig.

Schwefelcalcium CaS. Wird wie das Schwefelbaryum bereitet. — Gelblich weisse Masse. Das **Hydrosulfid** $Ca(SH)^2$ zersetzt sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung.

Durch Glühen eines innigen Gemenges von gleichen Theilen Kalk und Schwefel in einem gut verschlossenen Tiegel wird eine graue oder gelbe Masse, *Kalkschwefelleber*, erhalten, welche ein Gemenge von Schwefelcalcium, Calciumpolysulfiden und schwefelsaurem Calcium ist. Durch Kochen von Kalkhydrat mit Wasser und überschüssigem Schwefel entsteht eine intensiv gelb gefärbte Lösung, die Calciumpolysulfide und unterschwefligsaures Calcium enthält. Säuren scheiden aus dieser Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande (sulphur praecipitatum, lac sulphuris) ab. Bei längerem Stehen scheiden sich aus solchen Lösungen Verbindungen von Calcium mit Sauerstoff und Schwefel, *Calcium-*

Digitized by Google

oxysulfide, in orangerothen oder goldgelben Krystallen ab. Solche Calciumoxysulfide bilden sich, wie es scheint, auch bei der Sodabereitung. (S. 148) und bleiben beim Auslaugen der Masse mit Wasser zurück.

e. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Phosphorbaryum, Phosphorstrontium und **Phosphorcalcium** sind in reinem Zustande kaum bekannt. Man erhält sie, gemengt mit phosphorsauren Salzen, als dunkelbraune oder schwarze Massen, wenn Phosphor dampfförmig über die erhitzten Oxyde geleitet wird. Sie scheinen nach den Formeln BaP oder Ba^2P^2 zusammengesetzt zu sein. Wasser zersetzt sie unter Bildung von flüssigem Phosphorwasserstoff, verdünnte Salzsäure unter Entwicklung von selbstentzündlichem, concentrirte Salzsäure unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas (vergl. S. 68 und 69).

f. Verbindungen mit Silicium und Kohlenstoff.

Siliciumcalcium $CaSi^2$. In einen stark glühenden hessischen Tiegel schüttet man rasch zuerst etwas geglühtes Kochsalz, dann $11\frac{1}{2}$ Th. Natrium, darauf ein inniges Gemenge von 10 Th. Silicium und 100 Th. geschmolzenem Chlorcalcium und darauf wieder eine Schicht von geglühtem Kochsalz, bedeckt den Tiegel und erhitzt eine halbe Stunde auf sehr hohe Temperatur. Nach dem Erkalten wird der Regulus von Siliciumcalcium mechanisch von der Schlacke getrennt. — Bleigraue, metallisch glänzende Masse von grossblättrig krystallinischem Gefüge. Zerfällt an der Luft langsam, in Wasser rasch und unter Wasserstoffentwicklung zu kleinen graphitähnlichen Blättern. Wird von verdünnten Säuren unter stürmischer Wasserstoffentwicklung in gelbes Siliciumhydroxyd (S. 119) verwandelt.

Kohlenstoffcalcium. Eine Verbindung von nicht bekannter Zusammensetzung entsteht zugleich mit Calcium, wenn Zink-Calcium in Berührung mit Kohle auf sehr hohe Temperatur erhitzt wird. Mit Wasser zerfällt es in Calciumhydroxyd und Acetylen (s. den Grundr. der organ. Chem.)

Digitized by Google

Characteristische Reactionen und Verschiedenheiten der Alkali-Erdmetalle.

a. Gegen Reagentien.

Aus den nicht zu verdünnten wässrigen Lösungen der Salze aller drei Elemente werden durch *Kali*- oder *Natronlauge*, aber nicht durch Ammoniak, die Hydroxyde gefällt. — *Kieselfluorwasserstoffsäure* giebt nur in Baryumsalzen einen Niederschlag. — *Schwefelsäure* fällt aus stark verdünnten sauren Lösungen nur Baryum und Strontium, aus concentrirten auch Calcium. — *Saures chromsaures Kalium* bewirkt nur in Baryumsalzen eine Fällung. — *Oxalsaures Ammonium* fällt aus den neutralen Salzlösungen aller drei Elemente oxalsaure Salze, aber nur das Calciumsalz ist in Wasser und Essigsäure ganz unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure aber ist es leicht löslich. — *Phosphorsaures Natrium* erzeugt in den neutralen Salzlösungen aller drei Elemente weisse, in Säuren leicht lösliche Niederschläge. — Für die Trennung der drei Elemente von einander ist namentlich das verschiedene Verhalten der schwefelsauren Salze (s. S. 198) und das verschiedene Verhalten der Chloride und salpetersauren Salze gegen Alkohol (s. S. 188 u. 194) von Wichtigkeit.

b. Flammenfärbungen und Spectrum.

Die nicht leuchtende Flamme wird durch Baryumverbindungen gelblich grün gefärbt, durch Strontiumverbindungen intensiv roth, durch Calciumverbindungen röthlich gelb und zwar um so röther, je höher die Temperatur der Flamme und je flüchtiger das Calciumsalz ist. Das Spectrum der Baryumflamme besteht aus einer Anzahl grüner, gelber und orangefarbiger Linien, von denen sich besonders eine grüne durch Lichtstärke auszeichnet. Das Strontiumspectrum enthält, ausser einer Anzahl rother Linien, eine sehr characteristische orangefarbige und eine eben so characteristische blaue Linie. Das Calciumspectrum enthält neben mehreren orangefarbigen und gelben Linien eine grüne und eine violette Linie.

Digitized by Google

XI. Gruppe des Magnesiums.

Diese Gruppe wird gebildet von 5 einander sehr ähnlichen *zweiwerthigen* Elementen: *Magnesium*, *Beryllium*, *Zink*, *Cadmium und Indium*.

1. Magnesium. Mg.

Atomgewicht 24.

Vorkommen. Fast ebenso verbreitet wie das Calcium, aber nicht in so grosser Menge. Im Mineralreich hauptsächlich als kohlensaures und kieselsaures Salz, aber auch als Chlorid, schwefelsaures und phosphorsaures Salz. In der Regel von Calcium begleitet. Auch in Pflanzenaschen und im thierischen Organismus (z. B. als phosphorsaures Salz in den Knochen), jedoch in verhältnissmässig kleiner Menge.

Darstellung. Durch Zersetzung von geschmolzenem Chlormagnesium mittelst des electrischen Stromes oder einfacher mittelst Natrium. In ein Gemenge von 6 Th. wasserfreiem Chlormagnesium, 1 Th. Flussspath und 1 Th. Chlornatrium-Chlorkalium[1]) trägt man 1 Th. rasch in kleine Stücke zerschnittenes Natrium ein und schüttet das Ganze in einen rothglühenden Tiegel, den man darauf rasch mit dem Deckel verschliesst. Sobald die von einem rollenden Geräusch begleitete Reaction beendigt ist, wird der Tiegel bedeckt aus dem Ofen genommen, so weit erkalten gelassen, dass er nicht mehr rothglüht, dann geöffnet und die Magnesiumkügelchen durch Rühren mit einem Thonpfeifenstiel zu einer Kugel vereinigt. Diese wird nach dem Erkalten mechanisch und durch Waschen mit Wasser von der Schlacke getrennt. Ist ihre Oberfläche nicht rein und glänzend, so lässt man einen Augenblick Salzsäure darüber fliessen, wäscht sofort mit Wasser und trocknet gut ab. Die Schlacke liefert, wenn sie rasch zerkleinert und nochmals mit

---

1) Bereitet durch Zusammenschmelzen von 7 Th. Kochsalz und 9 Th. Chlorkalium.


Digitized by Google

$^1/_3$ der vorher angewandten Menge Natrium geschmolzen wird, in der Regel noch eine weitere Menge Magnesium. Zuweilen ist das so erhaltene Magnesium mit Natrium verunreinigt. Davon lässt es sich durch Umschmelzen mit Chlormagnesium befreien.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall. Spec. Gewicht 1,75. Lässt sich in erhitztem Zustande zu Band und Draht auspressen. Bei Glühhitze schmelzbar und in einer Wasserstoffatmosphäre destillirbar. An der Luft oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum, wenn es ganz rein ist; beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit ausserordentlich intensivem weissem, an stärker brechbaren (violetten), chemisch wirksamen Strahlen reichem Licht. Es zersetzt das Wasser selbst bei Siedhitze nicht oder doch nur äusserst langsam. Von verdünnten Säuren, aber nicht von Kali- und Natronlauge, wird es unter lebhafter Wasserstoffentwicklung gelöst. Auch in Ammoniumsalzlösungen löst es sich unter Wasserstoffentwicklung.

2. **Beryllium** (Glycium). Be.
Atomgewicht 9,4.

Vorkommen. Selten; hauptsächlich im Beryll (kieselsaures Aluminium-Beryllium).

Darstellung. Durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Chlorberyllium bei Glühhitze im Wasserstoffstrom und Schmelzen der so erhaltenen Masse unter getrocknetem Kochsalz.

Eigenschaften. Weisses, geschmeidiges Metall von 2,1 spec. Gewicht. Bei Rothglühhitze schmelzbar, Verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht. Beim Glühen an der Luft in fein zertheiltem Zustande entzündet es sich und verbrennt unter glänzender Lichterscheinung, in compactem Zustande dagegen überzieht es sich selbst beim Glühen im Sauerstoff nur mit einer dünnen Oxydschicht, ohne sich zu entzünden. Zersetzt das Wasser selbst bei Siedhitze nicht. Von verdünnter

Digitized by Google

Salzsäure oder Schwefelsäure und von Kali- oder Natronlauge, aber nicht von Ammoniak wird es unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Salpetersäure, selbst concentrirte heisse, löst es nur langsam.

3. Zink. Zn.

Atomgewicht 65,2.

Vorkommen. Ziemlich häufig; hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel (Zinkblende) und als kohlensaures (edler Galmei) und kieselsaures Salz.

Gewinnung und Reindarstellung. Galmei oder (seltener) Zinkblende werden geröstet, um die Kohlensäure zu entfernen resp. das Schwefelzink in Zinkoxyd zu verwandeln und das Röstproduct mit Kohle (zerkleinerten Coaks oder Steinkohlen) gemengt, aus thönernen Muffeln oder an einer Seite verschlossenen Thonröhren, von denen viele in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen, destillirt. In den eisernen Vorlagen sammelt sich zuerst eine staubförmige Masse (Zinkstaub) an, die ein Gemenge von fein zertheiltem Zink mit Zinkoxyd ist und häufig Cadmium enthält, später geht flüssiges Zink über, welches man, so lange es noch flüssig ist, aus den Vorlagen in Löffel fliessen lässt und meistens zu Platten giesst.

Das käufliche Zink ist fast nie rein. In der Regel enthält es Blei und geringe Mengen von Eisen, oft auch Arsen und zuweilen Cadmium. Um es davon zu befreien, muss es wiederholt destillirt werden entweder aus thönernen Retorten oder in gut verschlossenen Tiegeln, durch deren Boden eine Röhre bis in den oberen, mit Zink nicht angefüllten Raum reicht (destillatio per descensum). Dabei wird der zuerst übergehende Theil, welcher Arsenik und Cadmium enthält, gesondert aufgefangen und die Destillation unterbrochen, bevor alles Zink verflüchtigt ist. Im Rückstande bleiben Blei, Eisen und sonstige nicht oder weniger leicht flüchtige Verunreinigungen.

Eigenschaften. Bläulich weiss, stark glänzend, von blättrig krystallinischem Bruch. Krystallisirt beim langsamen Er-

Digitized by Google

kalten in flachen hexagonalen Pyramiden, zuweilen, wie es scheint, auch in regulären Formen, namentlich wenn es geringe Mengen von Kupfer enthält. Bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde, bei 100—150° so geschmeidig, dass es zu dünnem Blech ausgewalzt werden kann, wird aber über 200° wieder so spröde, dass es sich im Mörser zu Pulver zerreiben lässt. Spec. Gew. 7—7,2. Schmelzp. 412°. Bei starker Rothglühhitze (ungefähr 1000°) destillirbar. An trockner Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht und behält seinen Glanz, an feuchter überzieht es sich mit einer sehr dünnen Schicht von basisch-kohlensaurem Salz. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Zinkoxyd. Leicht löslich in verdünnten Säuren, zumal wenn es nicht ganz rein ist, meistens unter Wasserstoffentwicklung, in kalter Salpetersäure dagegen ohne Gasentwicklung, weil der frei werdende Wasserstoff einen anderen Theil der Säure zu Ammoniak reducirt, in heisser Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd, Stickoxydul und freiem Stickstoff und gleichzeitiger Bildung von Ammoniak. Beim Lösen in heisser oder nicht hinreichend verdünnter Schwefelsäure tritt in Folge der Reduction der Säure durch den frei werdenden Wasserstoff neben diesem auch Schwefelwasserstoff auf. Auch in Kali- und Natronlauge und in Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung löslich. Zersetzt das Wasser erst bei Glühhitze.

4. **Cadmium.** Cd.

Atomgewicht 112. Moleculargewicht 112.

Vorkommen. In Verbindung mit Schwefel als ein sehr seltenes Mineral, Greenockit. In kleiner Menge begleitet es häufig das Zink im Galmei (im schlesischen Galmei sind bis zu 5pCt. Cadmium enthalten) und in der Blende.

Gewinnung. Bei der Gewinnung des Zinks aus Cadmiumhaltigen Erzen durch Destillation (s. oben) verflüchtigt sich das Cadmium zuerst und oxydirt sich grossentheils in den lufthaltigen Vorlagen. Durch wiederholte Destillation dieser zuerst aufgefan-

Digitized by Google

genen Portionen mit Kohle bei möglichst niedriger Temperatur kann es fast vollständig rein erhalten werden. Besser ist es, das an Cadmium reiche Zink und Zinkoxyd in verdünnter Säure zu lösen, das Cadmium mit Schwefelwasserstoff als Schwefelcadmium zu fällen, dieses wieder in Säure zu lösen, die Lösung mit kohlensaurem Natrium oder besser mit kohlensaurem Ammonium (worin das kohlensaure Zink löslich ist) zu fällen und das aus dem Niederschlage durch Glühen erhaltene Oxyd mit Kohle zu reduciren.

Eigenschaften. Weisses, stark glänzendes Metall. — In reinem Zustande sehr geschmeidig. Spec. Gewicht 8,6. Schmelzpunct 315—316°. Siedepunct 860°. Dampfdichte 3,9. Verliert an der Luft langsam seinen Glanz; entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt mit braunem Rauche zu Oxyd. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure langsam unter Wasserstoffentwicklung, in Salpetersäure leicht löslich. Aus seinen Salzlösungen wird es durch Zink metallisch abgeschieden.

5. Indium. In.

Atomgewicht 75,8. [1])

Vorkommen. Sehr sparsam, als Begleiter des Zinks in manchen Blenden (darin aber höchstens 0,1 pCt. Indium) und deshalb in den aus solchen Erzen bereitetem Zink und zuweilen in dem Flugstaube von Zinkröstöfen, ausserdem in äusserst geringer Quantität in einigen andern Mineralien z. B. im Wolfram von Zinnwalde.

Darstellung. Indium-haltiges Zink, z. B. Freiberger Zink, welches ungefähr 0,05 pCt. Indium enthält, wird in verdünnter

1) Die spec. Wärme des Indiums ist im Mittel = 0,0569 gefunden. Daraus würde sich, wenn das Indium dieselbe Gesetzmässigkeit wie die meisten andern Elemente (vergl. S. 7) zeigt, das Atomgewicht um die Hälfte grösser, also = 113,7 ergeben. Dann aber sind auch die Formeln der Verbindungen andere. Das Chlorid wäre $InCl^3$, das Oxyd In^2O^3 etc. und das Indium würde nicht zu dieser Gruppe von Elementen gehören, mit denen es immer gemeinschaftlich vorkommt und mit welchen es sonst die grösste Aehnlichkeit zeigt.

Digitized by Google

Schwefelsäure oder Salzsäure zum grössten Theil, aber nicht vollständig aufgelöst und die Flüssigkeit so lange im Sieden gehalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Die ungelöst bleibende schwammige Masse, die im Wesentlichen aus Blei besteht, enthält alles Indium und daneben Zink, Arsen, Cadmium, Kupfer, Zinn und Eisen. Sie wird in Salpetersäure gelöst, aus der Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Blei gefällt, das Filtrat vom schwefelsauren Blei mit kohlensaurem Natrium genau neutralisirt und in dasselbe längere Zeit Schwefelwasserstoff geleitet, wobei die frei gewordene Säure von Zeit zu Zeit abgestumpft wird. Der Niederschlag wird mit conc. Salzsäure behandelt, die Lösung mit etwas chlorsaurem Kalium versetzt und gekocht, dann mit kohlensaurem Natrium genau neutralisirt, mit essigsaurem Natrium versetzt und längere Zeit gekocht. Dadurch wird das Indium fast vollständig und frei von Zink und Cadmium als weisser Niederschlag gefällt. Derselbe wird wieder in Salzsäure gelöst, aus der Lösung mit überschüssigem Ammoniak Indiumhydroxyd gefällt und dieses durch Erhitzen in Oxyd verwandelt. Aus letzterem erhält man das Metall durch Glühen im Wasserstoffstrom.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall. Sehr weich und dehnbar. Spec. Gew. 7,3—7,4. Schmelzpunct 176°. Weniger flüchtig als Cadmium und Zink. Wird an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, bei starkem Erhitzen an der Luft verbrennt es mit violettem Licht und bräunlichem Rauch, der sich zu gelbem Oxyd verdichtet. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure langsam unter Wasserstoffentwicklung, in Salpetersäure leicht löslich.

Alle seine Verbindungen sind dadurch scharf charakterisirt, dass sie entweder für sich oder jedenfalls nach dem Befeuchten mit Salzsäure die nicht leuchtende Flamme schön blau färben (s. am Schluss dieser Gruppe S. 241).

Digitized by Google

Verbindungen der fünf Elemente der Magnesiumgruppe.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Chlormagnesium $MgCl^2$. Ist im Meerwasser und in vielen Salzquellen enthalten. Bildet sich beim Auflösen des Metalles, Oxydes oder kohlensauren Salzes in Salzsäure. Aus dieser Lösung krystallisirt es nach dem Verdunsten in farblosen, sehr zerfliesslichen monoklinen Krystallen $MgCl^2 + 6H^2O$, welche beim Erhitzen ihr Krystallwasser abgeben, aber sich dabei zum grössten Theil in Magnesiumoxyd und Salzsäure zersetzen. — Um es wasserfrei und rein zu erhalten, werden 12 Th. des käuflichen Oxyds in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Entfernung von Eisen, Aluminium etc. mit überschüssigem Oxyd geschüttelt, bis sie farblos geworden ist, dann filtrirt, das Filtrat mit 27 Th. Salmiak versetzt und eingedampft. Das zurückbleibende Doppelsalz (s. unten) wird durch Erhitzen vollständig entwässert und darauf bei nicht zu hoher Temperatur geglüht, bis keine Dämpfe von Salmiak mehr entweichen und die Masse vollständig flüssig geworden ist. — Farblose, an den Bruchflächen stark glänzende Masse von blättrig krystallinischer Structur. An der Luft zerfliesslich, auch in Alkohol sehr leicht löslich. Leicht schmelzbar und bei starker Rothglühhitze flüchtig.

Verbindet sich mit Magnesiumoxyd zu Oxychloriden von verschiedener Zusammensetzung. Wird das Oxyd mit einer concentrirten Lösung des Chlorids zum Brei angerührt, so entsteht eine sehr plastische, nach kurzer Zeit erhärtende Masse.

Mit anderen Chloriden vereinigt sich das Chlormagnesium zu Doppelsalzen:

Chlormagnesium-Chlorkalium $MgCl^2 + KCl + 6H^2O$ kommt in grösseren Ablagerungen als Carnallit bei Stassfurt vor. Krystallisirt oft aus den letzten Mutterlaugen vom Seewasser und von Soolquellen. — Farblose, rhombische Krystalle, an der Luft zerfliesslich, aber unter Zersetzung und Zurücklassung von


Digitized by Google

Chlorkalium. Verliert beim Erhitzen ohne sonstige Zersetzung das Krystallwasser und schmilzt bei Rothglühhitze.

Chlormagnesium-Chlorammonium $MgCl^2 + NH^4Cl + 6H^2O$ Krystallisirt aus der gemischten Lösung beider Salze in rhombischen Krystallen.

Chlormagnesium-Chlorcalcium $2(MgCl^2) + CaCl^2 + 12H^2O$. Kommt als Tachhydrit bei Stassfurt vor und bildet sehr zerfliessliche Massen.

Chlorberyllium $BeCl^2$. Wird wasserfrei durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Berylliumoxyd mit Kohle im Chlorgasstrom erhalten. — Sublimirt in glänzenden, farblosen Nadeln. Leicht schmelzbar und flüchtig. Sehr zerfliesslich. Löst sich beim Zusammenbringen mit Wasser unter Wärmeentwicklung und Zischen auf. In wässriger Lösung wird es am leichtesten durch Auflösen des Oxyds in Salzsäure erhalten. Daraus krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten in undeutlichen Krystallen $BeCl^2 + 4H^2O$, aus denen das Wasser ohne Zersetzung des Salzes nicht entfernt werden kann.

Chlorzink $ZnCl^2$. Wird wasserfrei erhalten durch Erhitzen von Zink in Chlorgas, oder durch Auflösen von Zink in Salzsäure, Abdampfen der Lösung und Destillation des Rückstandes oder durch Destillation eines Gemenges von wasserfreiem schwefelsaurem Zink mit Chlorcalcium. — Weisse, sehr zerfliessliche Masse. Schmilzt beim Erhitzen und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Wirkt stark ätzend. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Aus der sehr concentrirten und mit etwas Salzsäure versetzten wässrigen Lösung scheiden sich octaëdrische Krystalle $ZnCl^2 + H^2O$ ab. Die reine wässrige Lösung lässt sich nicht verdunsten, ohne dass ein Theil des Salzes sich in Zinkoxyd und Salzsäure zerlegt. Letztere entweicht und das Oxyd verbindet sich mit unzersetztem Chlorid zu Oxychlorid. Auch durch Digestion der conc. Lösung mit Zinkoxyd entstehen Oxychloride von wechselnder Zusammensetzung. Man erhält, wie beim Chlormagnesium, plastische Massen, die ähnlich wie Gypsbrei nach kurzer Zeit vollständig erhärten.

Digitized by Google

Mit den Chloriden der Alkalimetalle vereinigt es sich zu krystallinischen zerfliesslichen Doppelsalzen: $ZnCl^2 + 2KCl$, $ZnCl^2 + 2NaCl$, $ZnCl^2 + 2NH^4Cl$ und $ZnCl^2 + 3NH^4Cl$.

Chlorcadmium $CdCl^2$. Krystallisirt aus der conc. Lösung des Oxyds in Salzsäure in farblosen Prismen $CdCl^2 + 2 H^2O$, die in Wasser leicht löslich sind, an der Luft verwittern und ohne Zersetzung vom Krystallwasser befreit werden können. Das wasserfreie Salz schmilzt beim Erhitzen und sublimirt bei höherer Temperatur in glänzenden farblosen Schuppen. Mit den Chloriden der Alkali- und Alkali-Erdmetalle und vielen andern Metallchloriden verbindet es sich zu krystallisirenden Doppelsalzen.

Chlorindium $InCl^2$. Wird bereitet durch gelindes Erwärmen von Indium oder einem Gemenge von Indiumoxyd und Kohlenstoff im Chlorstrom. — Weisse Masse. Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen in glänzenden Krystallblättchen. Sehr zerfliesslich. Die Lösung kann auf dem Wasserbade ohne Zersetzung des Salzes eingedampft werden, bei höherer Temperatur entweicht Salzsäure und es entstehen Oxychloride. Verbindet sich wie die anderen Chloride mit Chlorkalium und Salmiak zu leicht löslichen, krystallisirenden Verbindungen.

Brommagnesium $MgBr^2$. Krystallisirt aus der Lösung des Oxyds in Bromwasserstoffsäure in zerfliesslichen Krystallen $MgBr^2 + 6H^2O$, die beim Erhitzen ebenso wie die wasserhaltige Chlorverbindung zersetzt werden und sich wie diese mit Bromiden der Alkalimetalle zu krystallisirenden Verbindungen vereinigt.

Bromberyllium $BeBr^2$. Durch Erhitzen von Beryllium im Bromdampf. — Farblose Nadeln.

Bromzink $ZnBr^2$. Wird wie das Chlorzink bereitet. — Farblose, sehr zerfliessliche Prismen. Leicht schmelzbar und sublimirbar.

Bromcadmium $CdBr^2$. Wird durch Digestion von Cadmium mit Brom und Wasser bereitet. Die eingedampfte Lösung liefert

Digitized by Google

farblose, lange, nadelförmige Krystalle $CdBr^2 + 4H^2O$, welche an der Luft verwittern, beim Erwärmen das Wasser vollständig verlieren, dann schmelzen und in farblosen Schuppen sublimiren.

Jodmagnesium MgJ^2. Kann wie das Jodbaryum (S. 189) bereitet werden. — Sehr zerfliessliche, leicht zersetzbare Krystalle.

Jodberyllium BeJ^2. Entsteht durch directe Vereinigung der beiden Elemente bei Rothglühhitze. — Farblose Nadeln.

Jodzink ZnJ^2. Wird durch directe Vereinigung von Zinkpulver mit Jod erhalten. — Farblose, nadelförmige Krystalle, schmelzbar und sublimirbar. Krystallisirt aus wässriger Lösung in sehr zerfliesslichen regulären Octaëdern. Verbindet sich mit andern Jodiden zu krystallisirenden Doppelsalzen.

Jodcadmium CdJ^2. Wird wie das Bromcadmium bereitet. — Stark glänzende, hexagonale Tafeln, in Wasser leicht löslich und leicht schmelzbar. Vereinigt sich mit vielen Jodmetallen zu krystallisirenden Doppelsalzen.

Jodindium InJ^2. Entsteht bei gelindem Erwärmen von Indium mit Jod. — Gelbe, krystallinische sehr zerfliessliche Masse. Leicht zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzbar und im Kohlensäurestrom destillirbar.

Fluormagnesium $MgFl^2$. Wird durch Digestion des Oxyds mit wässriger Flusssäure erhalten. — Weisses in Wasser unlösliches Pulver. — **Fluormagnesium - Fluornatrium** $MgFl^2 + NaFl$. Wird durch Schmelzen eines Gemisches von Chlormagnesium mit überschüssigem Fluornatrium in würfelförmigen, in Wasser unlöslichen Krystallen erhalten. Bildet sich auch beim Digeriren des Oxyds mit einer Lösung von Fluornatrium.

Kieselfluormagnesium $MgFl^2 + SiFl^4$. Nicht krystallisirbare, gummiartige, sehr leicht lösliche Masse.

Digitized by Google

Fluorberyllium $BeFl^2$. Weisse amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse. Aus seiner conc. Lösung scheidet sich auf Zusatz von Fluorkalium ein Doppelsalz $BeFl^2 + 2KFl$ in kleinen glänzenden Krystallen ab.

Kieselfluorberyllium $BeFl^2 + SiFl^4$ gleicht dem Magnesiumsalz.

Fluorzink $ZnFl^2$. Durch Digestion von Zinkoxyd mit wässriger Flusssäure. — Kleine, rhombische Krystalle. In Wasser schwer löslich. Giebt mit Fluorkalium und andern Fluoriden krystallisirende Doppelsalze.

Kieselfluorzink $ZnFl^2 + SiFl^4 + 6H^2O$. Hexagonale, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Fluorcadmium $CdFl^2$. Undeutliche, in Wasser schwer lösliche Krystalle.

Kieselfluorcadmium $CdFl^2 + SiFl^4$. Leicht lösliche, säulenförmige Krystalle mit Krystallwasser.

Cyanmagnesium und **Cyanberyllium** sind nicht bekannt.

Cyanzink $Zn(CN)^2$. Wird erhalten durch Digestion von Zinkoxyd mit wässriger Blausäure, oder durch Fällung von essigsaurem Zink mit Blausäure, oder durch vorsichtigen Zusatz von Cyankalium zu der wässrigen Lösung eines Zinksalzes. — Weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Leicht löslich in den Lösungen der Cyanüre der Alkalimetalle. Aus diesen Lösungen krystallisiren Doppelcyanide: **Kaliumzinkcyanür** $Zn(CN)^2 + 2KCN$ in farblosen, glänzenden regulären Octaëdern, **Natriumzinkcyanür** $Zn(CN)^2 + NaCN + 2^1/_2 H^2O$ in glänzenden Blättchen.

Cyancadmium $Cd(CN)^2$. Weisser in Wasser unlöslicher, in Cyankalium leicht löslicher Niederschlag. Aus dieser Lösung krystallisirt **Kaliumcadmiumcyanür** $Cd(CN)^2 + 2KCN$ in farblosen, leicht löslichen Octaëdern.

Cyanindium $In(CN)^2$. Weisser, in Cyankalium leicht löslicher Niederschlag. Aus der Lösung in überschüssigem Cyankalium

Digitized by Google

wird durch Kochen oder beim freiwilligen Verdunsten neben Schwefelsäure alles Indium als Hydroxyd gefällt [1]).

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Magnesiumoxyd (Magnesia, Talkerde).

MgO.

Vorkommen. Als sehr seltenes Mineral, Periklas.

Darstellung. Durch Glühen des kohlensauren Salzes oder Hydroxyds.

Eigenschaften. Das natürliche bildet durch Eisenoxydul grüngefärbte reguläre Octaëder, das künstliche (Magnesia usta) ein weisses amorphes, je nach dem Zustande des kohlensauren Salzes, aus welchem es bereitet wurde, lockeres und voluminöses oder dichtes Pulver. Nicht schmelzbar. Wird bei sehr starkem Glühen krystallinisch. In Wasser unlöslich, verbindet sich, wenn es nicht sehr stark geglüht ist, damit aber unter schwacher Wärmeentwicklung zu Hydroxyd. In Säuren leicht löslich.

Berylliumoxyd (Beryllerde).

BeO.

Darstellung. Um das Oxyd aus dem Beryll (kieselsaures Beryllium-Aluminium) darzustellen, wird dieser sehr fein gepulvert mit dem dreifachen Gewicht von wasserfreiem kohlensaurem Kalium innig gemischt, bis zum ruhigen Fluss erhitzt, die erkaltete Masse mit conc. Schwefelsäure behandelt, der Ueberschuss der Säure abgeraucht, der Rückstand mit Wasser behandelt und von der Kieselsäure abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Verdunsten bis zur Salzhaut und längerem Stehen die grösste Menge des Aluminiums als Alaun ab. Die Mutterlauge davon liefert bei weiterem Verdunsten eine zweite Alaun-Krystallisation, während das Beryllium gelöst bleibt. Diese Lösung wird darauf in eine erwärmte conc. Lösung von über-

1) Dieses Verhalten lässt sich sehr gut benutzen, um das Indium von vielen andern Elementen, namentlich vom Eisen, zu trennen.

Digitized by Google

schüssigem kohlensaurem Ammonium gegossen und damit mehrere Tage in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen. Dann wird filtrirt und aus dem Filtrat das Beryllium entweder durch längeres Kochen als kohlensaures Salz gefällt und dieses geglüht, oder man säuert die Lösung mit Salzsäure an, fällt mit Ammoniak das Beryllium als Hydroxyd aus und glüht dieses.

Eigenschaften. Lockeres, der Magnesia sehr ähnliches, weisses Pulver von 3,08 spec. Gewicht. Wird wie die Magnesia bei sehr hoher Temperatur krystallinisch.

Zinkoxyd.

ZnO.

Vorkommen. Als Rothzinkerz, durch fremde Beimengungen blut- oder hyacinthroth gefärbt.

Darstellung. Stark erhitztes Zink verbrennt an der Luft zu einer weichen lockeren Masse (flores Zinci, lana philosophica). Wird gewöhnlich dargestellt durch Glühen des gefällten basisch kohlensauren Salzes.

Eigenschaften. Das natürliche bildet hexagonale Krystalle. Ebenso krystallisirt setzt es sich zuweilen an dem vorderen Ende der Muffeln in den Zinköfen ab, meistens durch Eisenoxyd gefärbt. In farblosen, dünnen hexagonalen Prismen wird es erhalten, wenn über das amorphe Oxyd bei sehr hoher Temperatur ein Sauerstoffstrom geleitet wird. Das aus Zink oder kohlensaurem Zink bereitete ist ein weisses, in der Hitze gelbes, amorphes, in Wasser ganz unlösliches, in Säuren leicht lösliches Pulver. Nicht schmelzbar.

Wird als sehr beständige weisse Farbe (Zinkweiss) benutzt.

Cadmiumoxyd.

CdO.

Darstellung. Wie das Zinkoxyd.

Eigenschaften. Heller oder dunkler braun gefärbtes amorphes Pulver oder — durch Glühen des salpetersauren Salzes

Digitized by Google

bereitet — mikroskopische Octaëder, die im auffallenden Licht blauschwarz, im durchfallenden braun aussehen. In Wasser unlöslich, in Säuren leicht löslich.

Indiumoxyd.

InO.

Darstellung. Durch Glühen des Hydroxyds oder salpetersauren Salzes.

Eigenschaften. Hellgelbes, bei Glühhitze rothbraunes Pulver. Nicht schmelzbar. Wird durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 300° in schwarzes, lockeres *Indiumsuboxyd* In^2O verwandelt, welches sich, wenn es vor dem vollständigen Erkalten mit der Luft in Berührung kommt, entzündet und wieder zu Oxyd verbrennt.

Magnesiumhydroxyd (Magnesiahydrat) $Mg(OH)^2$. Kommt natürlich, als Brucit, in farblosen, blättrigen Massen vor. Entsteht, wenn das nicht zu stark geglühte Oxyd mit Wasser zusammenkommt unter Freiwerden von Wärme. Aus den Lösungen der Magnesiumsalze fällen Kali- oder Natronlauge gallertartige Niederschläge, welche nach dem Trocknen bei 100° aus reinem Hydroxyd bestehen. — Weisses Pulver, fast unlöslich in Wasser, in Kali- und Natronlauge und in wässerigem Ammoniak, leicht löslich in Salmiak und anderen Ammoniumsalzen. Zieht beim Liegen an der Luft Kohlensäure an. Zersetzt sich schon bei schwacher Glühhitze in Oxyd und Wasser.

Berylliumhydroxyd (Beryllerdehydrat) $Be(OH)^2$. Wird erhalten durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu der Lösung eines Berylliumsalzes, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags bei 100°. — Weisses Pulver. In Wasser unlöslich, in Kali- und Natronlauge und in kohlensaurem Ammonium leicht löslich, aber in freiem Ammoniak unlöslich. Wird aus seiner Lösung in Kalilauge durch Kochen wieder gefällt, bei einer gewissen Concentration ganz vollständig.

Digitized by Google

Löst sich beim Kochen mit einer conc. Salmiaklösung unter Ammoniak-Entwicklung als Chlorberyllium auf. Spaltet sich beim Erhitzen noch leichter, als das Magnesiumhydroxyd in Wasser und Oxyd.

Zinkhydroxyd (Zinkoxydhydrat) $Zn(OH)^2$. Wird aus Zinksalzen durch die Alkalien als ein weisses amorphes Pulver gefällt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Kali- und Natronlauge und auch in Ammoniak. Aus diesen Lösungen durch Kochen wieder fällbar. In rhombischen Prismen krystallisirt, scheidet es sich ab, wenn in die Lösung des amorphen Hydroxyds in Ammoniak eine mit Messing- oder Kupferdraht umwickelte Zinkplatte gestellt wird. Verhält sich beim Erhitzen wie die vorige Verbindung.

Cadmiumhydroxyd $Cd(OH)^2$. Durch Fällen einer Salzlösung mit Kali- oder Natronlauge und Trocknen des gewaschenen Niederschlags bei 100°. — Weisses Pulver; in Wasser, Kali- und Natronlauge unlöslich, leicht löslich in Ammoniak.

Indiumhydroxyd $In(OH)^2$. Wird wie die vorige Verbindung dargestellt. — Frisch gefällt bildet es einen weissen, gallertartigen Niederschlag, nach dem Trocknen bei 100° eine weisse, hornartige Masse. Frisch gefällt ist es in überschüssiger Kali- und Natronlauge, aber nicht in Ammoniak löslich. Aus der alkalischen Lösung scheidet es sich beim Stehen langsam, beim Kochen und auf Zusatz von Salmiak rasch wieder ab.

c. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

Salpetersaures Magnesium $(NO^3)^2Mg + 6H^2O$. Monokline Krystalle. An feuchter Luft zerfliesslich. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 90° im Krystallwasser, beginnt bei 143° zu sieden, lässt sich aber nicht ohne Zersetzung vollständig vom Krystallwasser befreien.

Salpetersaures Beryllium $(NO^3)^2Be + 3H^2O$. Sehr zerfliessliche, auch in Alkohol leicht lösliche Krystalle. Zersetzt sich schon bei 200—250° vollständig unter Zurücklassung des Oxyds.

Digitized by Google

Salpetersaures Zink $(NO^3)^2Zn + 6H^2O$. Vierseitige Prismen. Zerfliesslich. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt schon bei 36° im Krystallwasser.

Salpetersaures Cadmium $(NO^3)^2Cd + 4H^2O$. Zerfliessliche, auch in Alkohol lösliche Säulen oder Prismen.

Salpetersaures Indium $(NO^3)^2In + 3H^2O$. Krystallisirt aus neutraler wässriger Lösung nicht, aus einer Lösung, die viel freie Salpetersäure enthält, in büschelförmig gruppirten, sehr zerfliesslichen Nadeln.

Die *salpetrigsauren Salze* werden durch Wechselzersetzung aus salpetrigsaurem Silber und den Chloriden, oder aus salpetrigsaurem Baryum und den schwefelsauren Salzen, Filtriren und Eindampfen der Lösung erhalten. Das *Magnesiumsalz* $(NO^2)^2Mg + 3H^2O$ (oder $+ 2H^2O$) ist eine blättrige, zerfliessliche, auch in Alkohol lösliche Masse. Das *Zinksalz* und das *Cadmiumsalz* werden durch Wasser zersetzt unter Abscheidung weisser, unlöslicher, basischer Salze, die $NO^2.Zn.OH$ und $NO^2.Cd.OH$ zu sein scheinen. Mit salpetrigsaurem Kalium liefern sie gelbe, krystallisirende Doppelsalze.

Kohlensaures Magnesium CO^3Mg. Kommt in Rhomboëdern krystallisirt, aber selten rein, in der Regel eisen- und manganhaltig, als Talkspath oder Magnesitspath in der Natur vor; häufiger dicht und derb als Magnesit. In den Lösungen der Magnesiumsalze wird durch kohlensaures Kalium oder Natrium ein weisser Niederschlag erzeugt, der ein basisches Salz oder ein Gemenge des neutralen Salzes mit dem Hydroxyd ist, nach dem Trocknen bei niedriger Temperatur ein äusserst voluminöses schneeweisses Pulver (Magnesia alba) bildet und meistens eine der Formel $3(CO^3Mg) + Mg(OH)^2 + 4H^2O$ entsprechende Zusammensetzung hat. Eine solche Verbindung findet sich auch in der Natur (am Vesuv) in amorphen, sinterartigen oder kugeligen Massen (Hydromagnesit). Wird die Magnesia alba in Wasser vertheilt und in die Masse Kohlen-

Digitized by Google

säuregas geleitet, so löst sie sich auf und aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen an der Luft das neutrale Salz CO^3Mg meistens mit 3 Molecülen Krystallwasser in feinen Nadeln, zuweilen auch mit 4 und bei starker Winterkälte mit 5 Mol. Wasser in monoklinen Tafeln ab. Das Salz $CO^3Mg + 3H^2O$ entsteht auch, wenn man den in der kalten Lösung eines Magnesiumsalzes mit kohlensaurem Natrium erhaltenen amorphen Niederschlag in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, mehrere Tage stehen lässt. Beim Kochen mit Wasser verliert das neutrale Salz Kohlensäure und beim Erhitzen für sich wird es bei 300° vollständig in Magnesia und Kohlensäure-Anhydrid gespalten. Der natürlich vorkommende Magnesit dagegen wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert, verliert bei 300° noch keine Kohlensäure und wird selbst von Säuren in der Kälte nur langsam angegriffen.

Mit anderen kohlensauren Salzen vereinigt es sich zu krystallisirenden Verbindungen:

Kohlensaures Magnesium-Kalium $(CO^3)^2MgK^2 + 4H^2O$

$$= \begin{matrix} CO\left\{\begin{matrix}OK\\ O\end{matrix}\right. \\ CO\left\{\begin{matrix}O\\ OK\end{matrix}\right. \end{matrix} Mg + 4H^2O.$$

Entsteht, wenn Magnesia alba mit einer Lösung von saurem kohlensaurem Kalium längere Zeit bei 60—70° digerirt wird. — Kleine rhombische Prismen, die durch Wasser zersetzt werden. — Ein anderes Salz $(CO^3)^2HMgK + 4H^2O$

$$= \begin{matrix} CO\left\{\begin{matrix}OH\\ O\end{matrix}\right. \\ CO\left\{\begin{matrix}O\\ OK\end{matrix}\right. \end{matrix} Mg + 4H^2O$$

scheidet sich aus einer mit überschüssigem saurem kohlensaurem Kalium versetzten Chlormagnesium-Lösung allmählich in triklinen Krystallen ab, die in Wasser unlöslich sind, aber in längerer Berührung damit zersetzt werden.

Kohlensaures Magnesium-Ammonium $(CO^3)^2Mg(NH^4)^2 + 4H^2O$. Scheidet sich ab, wenn die Lösung eines Magnesiumsalzes mit einem grossen Ueberschuss einer gemischten Lösung von

Digitized by Google

kohlensaurem Ammonium und freiem Ammoniak versetzt wird. — Farblose rhombische Krystalle. In Wasser fast vollständig unlöslich.[1])

Kohlensaures Magnesium-Calcium. Bildet in Rhomboëdern krystallisirt den Bitterspath, in körnig krystallinischem oder derbem Zustande den Dolomit, woraus ganze Gebirgsmassen bestehen. In diesen Mineralien kommen Magnesium und Calcium in variirenden Verhältnissen vor.

Kohlensaures Beryllium CO^3Be. Die kohlensauren Salze der Alkalimetalle erzeugen in Lösungen von Berylliumsalzen einen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in überschüssigen kohlensauren Alkalien, besonders leicht in kohlensaurem Ammonium unter Bildung von nicht näher bekannten Doppelsalzen löslich ist und aus einem basischen Salz besteht. Wird dieses in Kohlensäure-haltigem Wasser gelöst und die Lösung in einer Kohlensäure-Atmosphäre neben Schwefelsäure verdunstet, so scheiden sich Krystalle von neutralem Salz $CO^3Be + 4H^2O$ ab, die sich an der Luft fast augenblicklich unter Abgabe von Kohlensäure zersetzen.

Kohlensaures Zink CO^3Zn. Das neutrale Salz kommt natürlich als Zinkspath oder edler Galmei in hexagonalen Krystallen oder derben Massen vor und scheidet sich aus Zinksalzlösungen auf Zusatz von saurem kohlensaurem Kalium ab. Neutrales kohlensaures Kalium oder Natrium fällen basische Salze oder Gemenge von kohlensaurem Zink und Zinkhydroxyd, deren Zusammensetzung variirend ist und namentlich von der Concentration und der Temperatur der Lösung abhängt. Diese Niederschläge sind in Wasser und überschüssigem kohlensauren Kalium und Natrium unlöslich, aber leicht löslich in überschüssigem kohlensauren Ammonium. Ein solches basisches Salz von der Zusammensetzung $CO^3Zn + 2Zn(OH)^2 + H^2O$ kommt als Zinkblüthe in der Natur in amorphen erdigen Massen vor.

---

1) Deshalb zur Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium geeignet.

Digitized by Google

Doppelsalze von kohlensaurem Zink mit kohlensauren Alkalien von wechselnder Zusammensetzung scheiden sich ab beim Kochen von Zink mit kohlensaurem Natrium oder wenn man die Lösung des Hydroxyds in Kali- oder Natronlauge an der Luft stehen lässt.

Kohlensaures Cadmium CO^3Cd. Das neutrale Salz wird aus kalten Lösungen von Cadmiumsalzen durch kohlensaure Alkalien als weisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels, auch in überschüssigem kohlensauren Ammonium unlöslicher Niederschlag gefällt.

Kohlensaures Indium CO^3In. Weisser, in überschüssigem kohlensauren Kalium und Natrium unlöslicher, in kohlensaurem Ammonium löslicher Niederschlag.

Schwefelsaures Magnesium (Bittersalz) SO^4Mg. Ist im Meerwasser und in manchen Mineralquellen (Bitterwasser) enthalten. Kommt, als Kieserit, in mehr oder weniger wasserhaltigem Zustande, in grösseren Ablagerungen in Peru, namentlich aber in Stassfurt abwechselnd mit Steinsalz vor. Wird im Grossen aus den Salzmutterlaugen, aus Magnesit oder Dolomit gewonnen. Bei Anwendung von Dolomit wird zunächst durch starkes Glühen die Kohlensäure ausgetrieben, dann mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Salzsäure die grösste Menge des Kalks ausgezogen, das zurückbleibende Magnesiumoxyd oder -hydroxyd in Schwefelsäure gelöst, verdunstet und das Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. — Krystallisirt aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Mol. Krystallwasser in grossen, farblosen und durchsichtigen rhombischen Säulen, oder aus sehr conc. Lösungen bei rascher Krystallisation in feinen rhombischen Prismen. In reinem Zustande nicht zerfliesslich. In $^4/_5$ Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, noch leichter in siedendem löslich, in Alkohol unlöslich. Schmeckt unangenehm bitter und wirkt abführend. Schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, verliert davon unter 150^0 6 Mol., das siebente erst über 200^0. Aus einer 70^0 warmen Lösung scheidet

Digitized by Google

es sich mit 6 Mol. Krystallwasser in kleinen, monoklinen Krystallen ab; bei 0⁰ krystallisirt es mit 12 Mol. Krystallwasser; der Kieserit enthält 1—3 Mol. Wasser. — Das wasserfreie Salz lässt sich ohne Zersetzung schmelzen.

Ein *saures Salz* $(SO^4H)^2Mg$ krystallisirt aus der Lösung des wasserfreien neutralen Salzes in conc. Schwefelsäure in sechsseitigen Tafeln.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle verbindet es sich zu gut krystallisirenden Doppelsalzen:

Schwefelsaures Magnesium-Kalium $(SO^4)^2MgK^2 + 6H^2O$

$$= \begin{matrix} SO^2 \left\{ \begin{matrix} OK \\ O \end{matrix} \right. \\ SO^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ OK \end{matrix} \right. \end{matrix} Mg + 6H^2O$$

und **schwefelsaures Magnesium-Ammonium** $(SO^4)^2Mg(NH^4)^2 + 6H^2O$ krystallisiren aus den gemischten Salzlösungen in monoklinen Krystallen. Das Kaliumsalz (*Schönit*) und Verbindungen desselben mit Chlormagnesium, *Kainit* $(SO^4)^2MgK^2 + MgCl^2 + 6H^2O$ und mit schwefelsaurem Calcium, *Polyhalit* $(SO^4)^2MgK^2 + 2SO^4Ca + H^2O$ kommen in Stassfurt und an andern Orten in der Natur vor.

Schwefelsaures Beryllium SO^4Be krystallisirt aus Wasser gewöhnlich mit 4 Mol. Krystallwasser in farblosen Quadratoctaëdern, die in ungefähr dem gleichen Gewicht Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in siedendem fast in jedem Verhältniss löslich sind. Aus Lösungen, welche freie Schwefelsäure enthalten, scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten zuweilen grosse monokline Prismen mit 7 Mol. Krystallwasser ab, welche an der Luft rasch Wasser verlieren und zerfallen.

Schwefelsaures Beryllium-Kalium $(SO^4)^2BeK^2 + 3H^2O$ scheidet sich ab, wenn die gemischte Lösung der beiden Salze bei niedriger Temperatur verdunstet oder mit Schwefelsäure versetzt wird. — In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle.

Aus gemischten Lösungen von schwefelsaurem Beryllium und schwefelsaurem Magnesium scheiden sich Krystalle ab, die

Digitized by Google

Beryllium und Magnesium in variirenden Verhältnissen enthalten.

Schwefelsaures Zink (Zinkvitriol) SO^4Zn. Wird im Grossen durch Rösten von Zinkblende und Auslaugen der Masse mit Wasser gewonnen, leichter in reinem Zustande lässt es sich durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen zur Krystallisation erhalten. — Dem Magnesiumsalz ausserordentlich ähnlich. Krystallisirt, wie dieses, bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Mol. Krystallwasser in grossen durchsichtigen, rhombischen Säulen oder in feinen Prismen. In $^2/_3$ Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $^1/_6$ Th. von 100^0 löslich, in Alkohol unlöslich. Verliert bei 100^0, im Vacuum schon bei gewöhnlicher Temperatur 6 Mol. Wasser, das siebente erst bei hoher Temperatur. Aus Lösungen, die über 40^0 warm sind, scheidet es sich, wie das Magnesiumsalz, in monoklinen Krystallen mit 6 Mol. Wasser ab. Krystallinische Verbindungen mit noch geringerem Wassergehalt (5 und 2 Mol.) bilden sich, wenn das gewöhnliche Salz mit $7 H^2O$ mit Alkohol gekocht oder seine conc. Lösung mit conc. Schwefelsäure versetzt wird. Das wasserfreie Salz giebt bei Glühhitze Schwefelsäure- und Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoff ab und hinterlässt Zinkoxyd. — Basische Salze von verschiedener Zusammensetzung entstehen, wenn man die conc. Lösung des neutralen Salzes mit Zink oder Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd kocht oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung lässt.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle verbindet es sich zu monoklin krystallisirenden Doppelsalzen: $(SO^4)^2ZnK^2 + 6 H^2O$, $(SO^4)^2ZnNa^2 + 4 H^2O$ und $(SO^4)^2Zn(NH^4)^2 + 6 H^2O$, die den Magnesiumsalzen vollständig ähnlich sind. Aus Lösungen, welche gleichzeitig schwefelsaures Zink und schwefelsaures Magnesium enthalten, scheiden sich Krystalle ab, die die beiden Metalle in sehr wechselnden Verhältnissen enthalten. (Isomorphe Vertretung s. S. 20.)

Schwefelsaures Cadmium SO^4Cd. Krystallisirt aus Wasser

Digitized by Google

gewöhnlich in grossen, farblosen, leicht löslichen monoklinen Krystallen $SO^4Cd + 3H^2O$ (oder $3[SO^4Cd] + 8H^2O$), aus siedend heisser und überschüssige Schwefelsäure enthaltender Lösung in warzenförmigen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser. Das letztere Salz scheidet sich auch ab, wenn die conc. Lösung mit conc. Schwefelsäure versetzt wird. — Mit den schwefelsauren Alkalisalzen giebt es Doppelsalze, die in der Regel 6 Mol. Krystallwasser enthalten.

Schwefelsaures Indium SO^4In. Krystallisirt nicht. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Wasserbade einen gummiartigen Rückstand $SO^4In + 3H^2O$, welcher bei 250—300° wasserfrei wird und dann eine weisse, amorphe Masse bildet. Giebt mit schwefelsaurem Kalium, wie es scheint, mehrere krystallinische Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung.

Die *schwefligsauren Salze* entstehen, wenn die Oxyde oder kohlensauren Salze in Wasser suspendirt, mit Schwefligsäure-Anhydrid behandelt und die entstehenden Lösungen verdunstet werden. Das *Magnesiumsalz* SO^3Mg krystallisirt mit 6 Mol. Wasser, das *Zinksalz* SO^3Zn mit 2 oder $2^1/_2$ Mol. und das *Cadmiumsalz* SO^3Cd wasserfrei oder mit 2 Mol. Krystallwasser. Alle drei Salze sind in Wasser schwer löslich und verbinden sich mit schwefligsaurem Ammonium zu krystallinischen Doppelsalzen. — Das Beryllium- und Indiumsalz sind nicht bekannt.

Die *unterschwefligsauren* und *unterschwefelsauren Salze* von Magnesium ($S^2O^3Mg + 6H^2O$ und $S^2O^6Mg + 6H^2O$), Zink (S^2O^3Zn und $S^2O^6Zn + 6H^2O$) und Cadmium (S^2O^3Cd und S^2O^6Cd) werden am besten durch genaues Ausfällen der gelösten Baryumsalze mit schwefelsaurem Magnesium, Zink oder Cadmium und Verdunsten der Lösungen erhalten, wobei, wenn es sich um die Darstellung der unterschwefligsauren Salze handelt, Wärme möglichst vermieden werden muss. Es sind sehr leicht lösliche, grösstentheils zerfliessliche Verbindungen.

Digitized by Google

Die *selensauren Salze* gleichen vollständig den schwefelsauren. Von den *selenigsauren Salzen* krystallisirt das *Magnesiumsalz* $SeO^3Mg + 3H^2O$ aus siedendem Wasser in rhombischen Prismen. Das *Zinksalz* $SeO^3Zn + 2H^2O$ ist ein krystallinischer, das *Cadmiumsalz* SeO^3Cd ein amorpher, unlöslicher Niederschlag.

Phosphorsaures Magnesium. 1) *Neutrales* $(PO^4)^2Mg^3$. Begleitet in kleiner Menge das phosphorsaure Calcium in den Knochen und in vielen Pflanzenaschen. Kommt in Verbindung mit Fluormagnesium $(PO^4)^2Mg^3 + MgFl^2$ [1]), als Wagnerit oder Pleuroklas, in monoklinen Krystallen vor. Wird durch Zusatz von neutralem phosphorsaurem Natrium zu der Lösung eines Magnesiumsalzes als ein weisser, pulveriger, wasserhaltiger Niederschlag gefällt, der in Wasser wenig, in Säuren leicht löslich ist. Es entsteht auch, neben freier Phosphorsäure, wenn das einfach-saure Salz mit Wasser gekocht wird.

2) *Einfach-saures* $PO^4HMg + 7H^2O$. Scheidet sich allmählich in büschelförmig vereinigten Prismen ab, wenn verdünnte wässrige Lösungen von Magnesiumsalzen und einfachsaurem phosphorsaurem Natrium gemischt werden. In conc. Lösungen entsteht sofort ein amorpher Niederschlag, der sich allmählich in Krystalle verwandelt. Aus heissen Lösungen scheiden sich Krystalle mit geringerem Wassergehalt ab. Das Salz mit $7H^2O$ verwittert an der Luft rasch, ist in Wasser schwer, in Säuren leicht löslich.

Ein zweifach-saures Salz ist nicht bekannt.

Phosphorsaures Magnesium-Kalium $PO^4MgK + 6H^2O$ und **phosphorsaures Magnesium-Natrium** $PO^4MgNa + 9H^2O$ werden in kleinen Krystallen erhalten, wenn man Lösungen von zweifach-saurem phosphorsaurem Kalium oder Natrium mit der erforderlichen Menge Magnesia zusammenbringt. Beide Salze werden schon durch Waschen mit Wasser zersetzt.

---

1) Dem Apatit (S. 201) entsprechend, aber diesem nicht vollständig analog zusammengesetzt.

Digitized by Google

Phosphorsaures Magnesium-Ammonium (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia) $PO^4MgNH^4 + 6H^2O$. Scheidet sich aus dem Harn beim Faulen desselben, zuweilen auch schon in der Harnblase ab und bildet dann runde, zuweilen sehr grosse Steine, die besonders häufig bei pflanzenfressenden Thieren vorkommen. Ist im Guano enthalten und findet sich zuweilen an Orten, wo früher Düngergruben waren, in grossen gut ausgebildeten rhombischen Krystallen (Struvit). Entsteht immer, wenn zu einer mit Ammoniak und Ammoniumsalzen vermischten Magnesiumsalzlösung gewöhnliches phosphorsaures Natrium gesetzt wird als ein krystallinischer oder rasch krystallinisch werdender Niederschlag. In Wasser, namentlich in Ammoniak-haltigem vollständig unlöslich[1]), in verdünnten Säuren leicht löslich. Verwandelt sich beim Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium $P^2O^7Mg^2$.

Phosphorsaures Beryllium. Das *einfach-saure Salz* $PO^4HBe + 3H^2O$ scheidet sich auf Zusatz von gewöhnlichem phosphorsauren Natrium zu der Lösung eines neutralen Berylliumsalzes als weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab. — Aus einer mit Salmiak versetzten Lösung von salpetersaurem Beryllium wird durch phosphorsaures Natrium ein körnig krystallinisches weisses *Beryllium-Natrium-Ammoniumsalz* $(PO^4)^2BeNa^2(NH^4)^2 + 7H^2O$ gefällt.

Phosphorsaures Zink. Das *neutrale Salz* $(PO^4)^2Zn^3 + 4H^2O$ wird durch Zusatz von gewöhnlichem phosphorsauren Natrium zu einer Zinkvitriollösung erhalten. — Weisser, krystallinischer oder rasch krystallinisch werdender Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur zu einer klaren farblosen Perle, die beim Erkalten undurchsichtig wird. In Wasser fast unlöslich, in verdünnten Säuren leicht löslich. Dasselbe Salz scheidet sich auch aus Lösungen ab, die viel freie Essigsäure enthalten und kry-

---

1) Wegen dieser Eigenschaft eignet es sich vortrefflich zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums und der Phosphorsäure.

Digitized by Google

stallisirt aus einer bei Siedhitze gesättigten Lösung in Phosphorsäure unverändert wieder aus. Saure Salze sind aus diesem Grunde nicht darstellbar.

Aus einer mit Phosphorsäure und überschüssigem Ammoniak versetzten Zinkvitriollösung scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten an der Luft *phosphorsaures Zink-Ammonium* $PO^4ZnNH^4 + H^2O$ in Krusten ab, die aus kleinen rechtwinkligen Tafeln bestehen. — Ein analog zusammengesetztes *Natriumsalz* PO^4ZnNa wird durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Phosphorsalz (S. 159) mit 1 Mol. Zinkoxyd als weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver erhalten.

Phosphorsaures Cadmium $(PO^4)^2Cd^3$ und **phosphorsaures Indium** $(PO^4)^2In^3$ werden wie das Zinksalz bereitet und bilden weisse, in Wasser unlösliche, in Säuren leicht lösliche Niederschläge.

Arsensaures Magnesium. Das *neutrale Salz* $(AsO^4)^2Mg^3$ und das *einfach-saure* $AsO^4HMg + 7H^2O$ werden wie die entsprechenden phosphorsauren Salze dargestellt und sind weisse, in Wasser wenig, in Säuren leicht lösliche Niederschläge. Das *zweifach-saure Salz* $(AsO^4H^2)^2Mg$ ist in Wasser löslich, krystallisirt aber nicht.

Arsensaures Magnesium-Ammonium $AsO^4MgNH^4 + 6H^2O$. Wird wie das entsprechende phosphorsaure Salz dargestellt und gleicht diesem fast in jeder Hinsicht. Beim Trocknen bei 100—110^0 verliert es sein Krystallwasser nicht vollständig, sondern behält $^1/_2$ Mol., bei höherer Temperatur entweicht auch dieses, aber dabei verflüchtigt sich zugleich Ammoniak und durch dieses wird ein Theil des arsensauren Salzes zu arsenigsaurem reducirt.

Die *arsensauren Salze* des Zinks und der anderen Metalle gleichen vollständig den phosphorsauren.

Die *phosphorigsauren Salze* $PO^3HMg + 6^1/_2H^2O$, $PO^3HZn + 2^1/_2H^2O$ und $PO^3HCd + 1^1/_2H^2O$ werden durch Neutra-

Digitized by Google

lisiren von wässriger phosphoriger Säure mit den Oxyden bei Siedhitze oder durch Zusatz der schwefelsauren Salze zu der mit kohlensaurem Natrium annähernd neutralisirten Lösung von Phosphorchlorür in Wasser und Aufkochen erhalten. Es sind weisse, krystallinische oder amorphe Niederschläge, die in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich sind und deshalb durch Kochen der Lösung gefällt werden.

Borsaures Magnesium. In der kalten wässrigen Lösung eines Magnesiumsalzes entsteht durch Zusatz von Boraxlösung keine Fällung, beim Kochen aber scheidet sich ein weisses amorphes Salz $(BO^3)^2Mg^3 + 9H^2O$ aus, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst. Dasselbe Salz wird in wasserfreien Krystallen erhalten, wenn ein Gemenge von Magnesia mit überschüssigem Borsäure-Anhydrid bei sehr hoher Temperatur geschmolzen wird und die Masse langsam erkaltet.

Eine Verbindung von borsaurem Magnesium mit Chlormagnesium von der Zusammensetzung $2(B^8O^{15}Mg^3) + MgCl^2$ kommt natürlich als *Boracit* in grossen regulären Krystallen, oder als *Stasfurtit* in derben Massen gewöhnlich als Begleiter des Steinsalzes und Anhydrits vor.

Dieselbe Verbindung wird künstlich in kleinen octaëdrischen Krystallen erhalten, wenn man das aus heissen Lösungen gefällte borsaure Magnesium mit Borsäure-Anhydrid, Chlormagnesium und Chlornatrium schmilzt, die Masse langsam erkalten lässt und sie dann mit kalter Salzsäure behandelt, wobei die Boracitkrystalle zurückbleiben.

Auch Verbindungen von borsaurem Magnesium mit borsaurem Calcium und Wasser (Hydroboracit) und mit phosphorsaurem Magnesium (Lüneburgit) kommen in der Natur vor.

Borsaures Zink. In der wässrigen Lösung eines Zinksalzes entsteht durch Zusatz von Boraxlösung ein weisser Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser zersetzt wird und an dieses Borsäure abgiebt.

Digitized by Google

Kieselsaures Magnesium bildet eine Anzahl von Mineralien. Das wasserfreie Salz SiO^4Mg^2 ist der *Olivin* oder *Chrysolith*, welcher in rhombischen, durch einen Eisengehalt meist grün gefärbten Krystallen oder in körnigen Massen vorkommt. In wasserhaltigem (oder Wasserstoff-haltigem) Zustande bildet es den *Serpentin* $Si^2O^7Mg^3 + 2H^2O$ [1]), den *Talk*- oder *Speckstein* und den *Meerschaum*. — In der wässrigen Lösung eines Magnesiumsalzes wird durch eine Lösung des krystallisirten kieselsauren Natriums (S. 166) ein weisser gallertartiger Niederschlag von der Zusammensetzung $3(SiO.O^2Mg) + 5H^2O$ erzeugt.

Silicate von Magnesium und Calcium, die in der Regel auch geringere Mengen von Eisen und Mangan enthalten, bilden die unter den Namen *Augite* und *Hornblenden* zusammengefassten Mineralien, den *Asbest* etc.

Kieselsaures Beryllium SiO^4Be^2. Bildet den in hexagonalen Krystallen vorkommenden *Phenakit*.

Kieselsaures Zink SiO^4Zn^2. Kommt in hexagonalen Krystallen, die in der Regel aber auch Magnesium und Mangan enthalten, als *Willemit* vor und lässt sich künstlich in hexagonalen Prismen durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Zinkoxyd bei einer der Weissglühhitze nahen Temperatur und auch durch Einwirkung von Fluorzink auf Kieselsäure bereiten. — In wasserhaltigem Zustande $SiO^4Zn^2 + H^2O$ kommt es in der Natur in rhombischen Krystallen oder derben Massen als *Zinkglas* oder *Kieselzinkerz* vor.

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefelmagnesium MgS. Entsteht, wenn eine Mischung von Magnesiumfeile und Schwefel im Schwefeldampf auf Dunkelrothglühhitze erhitzt wird (beim Siedepunct des Schwefels findet noch keine Vereinigung statt). Leichter lässt es sich

---

1) Salz einer Dikieselsäure $O<\begin{matrix}Si(OH)^3\\Si(OH)^3\end{matrix}$.

Digitized by Google

durch Leiten von Schwefelkohlenstoffdämpfen über rothglühende Magnesia bereiten. — Graue oder braune schlackige Masse. Schwer schmelzbar. Wird durch Wasser in Hydroxyd und Hydrosulfid zersetzt.

Aus Magnesiumsalzlösungen wird durch überschüssiges Schwefelnatrium kein Schwefelmagnesium sondern Magnesiumhydroxyd gefällt.

Magnesiumhydrosulfid $Mg(SH)^2$. In reinem Zustande nicht bekannt. Eine wässrige Lösung wird erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches Magnesia suspendirt enthält. Beim Verdunsten der Lösung zersetzt es sich in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff.

Schwefelberyllium BeS. Entsteht, wenn fein zertheiltes Beryllium in Schwefeldampf erhitzt wird. — Graue Masse.

Die Sulfide der Alkalimetalle fällen aus den Lösungen der Berylliumsalze, ebenso wie aus denen der Magnesiumsalze, das Hydroxyd.

Schwefelzink ZnS. Kommt in heller oder dunkler gelben regulären Krystallen oder in derben, durch einen Gehalt an Schwefeleisen dunkel, zuweilen ganz schwarz gefärbten Massen als *Zinkblende*, selten in hexagonalen Prismen als *Wurtzit* vor. — Lässt sich nicht durch Zusammenschmelzen von Zink und Schwefel darstellen, weil bei der Temperatur, bei welcher der Schwefel sich verflüchtigt, noch keine Vereinigung stattfindet. Entsteht aber, wenn ein Gemenge von Zinkoxyd und Schwefel in einem Strom von Schwefelwasserstoff, oder ein Gemenge von Zinkvitriol mit Kohle geglüht wird. — Hellgelbes Pulver. Schwer schmelzbar und beim Glühen an der Luft schwer oxydirbar. Bei sehr hoher Temperatur in einem Strome von Schwefelwasserstoff oder Schwefligsäure-Anhydrid in vollkommen durchsichtigen hexagonalen Prismen sublimirbar. — Auf nassem Wege, als rein weisser Niederschlag, wird es aus einer Lösung von essigsaurem Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus den wässrigen Lösungen der anderen Salze wird das Zink durch Schwefelwasserstoff nur sehr un-

Digitized by Google

vollständig und aus sauren Lösungen gar nicht, aus allen aber durch die Sulfide oder Hydrosulfide der Alkalimetalle als Schwefelzink gefällt. Der Niederschlag ist in den gewöhnlichen Säuren leicht löslich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, in Essigsäure aber unlöslich.

Schwefelcadmium CdS. Kommt, jedoch selten, in der Natur in gelben hexagonalen Prismen als *Greenockit* vor. Durch Fällen einer Cadmiumsalz-Lösung mit Schwefelwasserstoff oder löslichen Sulfiden wird es als ein rein gelbes Pulver erhalten, welches in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, von verdünnter Schwefelsäure und conc. Salzsäure beim Erhitzen aber unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung gelöst wird. Färbt sich beim Erhitzen dunkel, schmilzt bei Weissglühhitze und erstarrt wieder zu glimmerartigen Schuppen. Durch Glühen des amorphen Sulfids mit kohlensaurem Natrium und Schwefel und Auslaugen der Masse mit Wasser, oder durch Glühen von Cadmiumoxyd im Schwefeldampf bei möglichst hoher Temperatur erhält man es in compacten hexagonalen Krystallen.

Schwefelindium InS. Wird durch directe Vereinigung der beiden Elemente bei Glühhitze als eine braune, unschmelzbare, feuerbeständige Masse erhalten; durch Glühen eines innigen Gemenges von Indiumoxyd, kohlensaurem Natrium und Schwefel und nachheriges Auslaugen mit Wasser in grünlich gelben, glänzenden Krystallblättchen. Aus Indiumsalzlösungen wird es durch Schwefelwasserstoff als ein amorphes gelbes Pulver, vollständig jedoch nur aus ganz neutralen oder mit essigsaurem Natrium versetzten Lösungen gefällt. — Eine Lösung von Ammoniumhydrosulfid erzeugt in Indiumlösungen einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erwärmen löslich ist, sich beim Erkalten aber wieder abscheidet und wahrscheinlich ein Hydrosulfid ist.

e. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Stickstoffmagnesium Mg^3N^2. Entsteht durch directe Vereinigung der beiden Elemente, wenn über Magnesiumfeile bei

Digitized by Google

Rothglühhitze Stickgas geleitet wird. — Amorphe, grünlich gelbe Masse. Wird durch Wasser und schon an feuchter Luft in Ammoniak und Magnesiumhydroxyd zersetzt.

Ammoniakverbindungen. Die Verbindungen des Zinks und Cadmiums sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sich direct mit Ammoniak vereinigen.

Chlorzink-Ammoniak. Wasserfreies Chlorzink absorbirt trocknes Ammoniakgas und vereinigt sich damit zu einer sehr beständigen Verbindung $ZnCl^2 + NH^3$. — Wird festes Chlorzink allmählich und unter guter Abkühlung in conc. wässriges Ammoniak eingetragen und die Lösung darauf noch mit Ammoniakgas gesättigt, so krystallisiren reguläre Octaëder von der Zusammensetzung $ZnCl^2 + 5\,NH^3 + H^2O$ aus, die an der Luft rasch Ammoniak verlieren. — Aus weniger concentrirten Lösungen krystallisiren Verbindungen mit geringerem Ammoniakgehalt: $ZnCl^2 + 4\,NH^3 + H^2O$ (glänzende Blättchen) und $ZnCl^2 + 2\,NH^3 = {}^{NH^3}_{NH^3}Zn^{Cl}_{Cl}$ (luftbeständige, rhombische Krystalle). Alle diese Verbindungen verlieren beim Erwärmen Ammoniak, schmelzen und erstarren zu einer bernsteinartigen Masse $ZnCl^2 + NH^3$, die mit der direct aus Chlorzink und trocknem Ammoniakgas bereiteten identisch ist.

Chlorcadmium-Ammoniak. Das trockne Chlorcadmium absorbirt 6 Mol. Ammoniak, verliert davon aber schon an der Luft allmählich wieder 4 Mol. Die zurückbleibende Verbindung $CdCl^2 + 2\,NH^3 \left(= {}^{NH^3}_{NH^3}Cd^{Cl}_{Cl}\right)$ kann auch durch freiwilliges Verdunsten einer mit conc. Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcadmium krystallisirt erhalten werden.

Die *Bromide* und *Jodide* der beiden Metalle liefern mit Ammoniak ähnliche Verbindungen.

Schwefelsaures Zink-Ammoniak. Wasserfreies schwefelsaures Zink absorbirt 5 Mol. trocknes Ammoniak und bildet damit ein weisses Pulver $SO^4Zn + 5\,NH^3$, welches durch Wasser zersetzt wird. Aus einer mit überschüssigem Ammoniak ver-

Digitized by Google

setzten Zinkvitriollösung krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten die Verbindung $SO^4Zn + 4NH^3 + 4H^2O$, die an der Luft rasch verwittert, dabei aber kein Ammoniak verliert.

Schwefelsaures Cadmium-Ammoniak. Das wasserfreie schwefelsaure Cadmium absorbirt 6 Mol. trocknes Ammoniakgas, von denen es beim Erwärmen auf 100° 4 Mol. wieder abgiebt unter Zurücklassung der Verbindung $SO^4{}^{NH^3}_{NH^3}Cd$. Aus der mit überschüssigem conc. Ammoniak versetzten Lösung des Salzes scheidet sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak eine dicke Flüssigkeit ab, welche nach abermaligem Auflösen in conc. Ammoniak und Zusatz von Alkohol kurze hexagonale Säulen $SO^4Cd + 4NH^3 + 2^1/_2H^2O$ liefert, die an der Luft Ammoniak abgeben und zerfallen.

Phosphormagnesium Mg^3P^2. Entsteht durch directe Vereinigung der beiden Elemente, wenn man zu Magnesiumfeile, die im Wasserstoffstrom zum schwachen Rothglühen erhitzt sind, geschmolzenen Phosphor fliessen lässt oder wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen rothem Phosphor und Magnesiumfeile in einem enghalsigen Kolben erhitzt. — Dunkelbraune oder stahlgraue, faserig krystallinische, sehr harte und spröde Masse. Bei Rothglühhitze nicht schmelzbar. Wird von Wasser und langsam schon an feuchter Luft unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Magnesiumhydroxyd zersetzt.

Phosphorzink Zn^3P^2. Durch Erhitzen von fein zertheiltem Zink im Phosphordampf oder durch Glühen von Zinkoxyd mit Phosphorsäure und Kohle. — Stahlgraue Masse, in Salzsäure unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff löslich.

Arsenmagnesium Mg^3As^2. Wird erhalten, wenn eine Mischung von Magnesiumfeile und überschüssigem Arsen im Wasserstoffstrom langsam zum Rothglühen erhitzt wird. — Chocoladebraune Masse von feinkörnigem Bruch, sehr spröde und schwer

Digitized by Google

schmelzbar. Zerfällt an der Luft rasch zu einem braunen Pulver.

Arsenzink Zn^3As^2. Entsteht unter Feuererscheinung beim Erhitzen eines Gemenges von Zink und Arsen in dem durch die Formel gegebenen Verhältniss. — Graue, spröde, metallische Masse, die mit verdünnter Salzsäure reinen Arsenwasserstoff (s. S. 70) entwickelt.

Antimonzink Zn^3Sb^2. Wird durch Zusammenschmelzen von 57 Th. Antimon und 43 Th. Zink bereitet. — Zinnweisse, krystallinische Metallmasse. Durch langsames Erkaltenlassen und Abgiessen des noch flüssigen Theiles leicht in sehr schönen hexagonalen Prismen zu erhalten. Entwickelt schon beim Kochen mit Wasser Wasserstoff und giebt mit Salzsäure ein Gemenge von Wasserstoff und Antimonwasserstoff. — Eine andere Verbindung ZnSb lässt sich auf dieselbe Weise durch Zusammenschmelzen von 68,5 Th. Antimon und 31,5 Th. Zink in rhombischen Octaëdern krystallisirt erhalten.

f. Verbindungen mit Silicium.

Siliciummagnesium Mg^2Si. Wird bereitet durch Eintragen einer Mischung von 8 Th. Chlormagnesium, 7 Th. Kieselfluornatrium, 2 Th. Chlornatrium und 4 Th. Natrium in einen rothglühenden hessischen Tiegel, wie bei der Magnesiumbereitung (s. S. 208). Besser dadurch, dass man auf den Boden eines hessischen Tiegels erst etwas trocknes Kochsalz und dann ungefähr die Hälfte eines innigen Gemenges von 7 Th. Kieselfluornatrium und $2^1/_2$ Th. Kochsalz schüttet, darauf 2,5 Th. Magnesium legt, auf dieses die andere Hälfte des Gemenges von Kieselfluornatrium und Kochsalz schüttet und den Tiegel, gut bedeckt, rasch zum Rothglühen erhitzt. Die nach dem Erkalten von der Schlacke getrennte Metallkugel wird zur Lösung des Magnesiums mit Salmiaklösung behandelt, wobei das Siliciummagnesium zurückbleibt. — Bleigraue, octaëdrische Krystalle, die beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure stürmisch Wasserstoff und Siliciumwasserstoff entwickeln und in weisses Siliciumoxyd (S. 119) übergehen.

Digitized by Google

Characteristische Reactionen und Verschiedenheiten der Magnesium-, Beryllium-, Zink-, Cadmium- und Indiumverbindungen.

a. Gegen Reagentien.

Kali- und Natronlauge und Ammoniak fällen aus den Salzlösungen aller 5 Elemente die Hydroxyde, im Ueberschuss von Kali- und Natronlauge lösen sich nur die von Beryllium, Zink und Indium, im Ueberschuss von Ammoniak nur die von Zink und Cadmium auf.

Kohlensaures Kalium und *kohlensaures Natrium* erzeugen in den Lösungen aller 5 Elemente weisse Niederschläge, von denen nur der in Berylliumsalzen entstehende, und auch dieser nur schwer, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Kohlensaures Ammonium bewirkt in Magnesiumsalzlösungen keine Fällung, in den Salzlösungen der 4 andern Elemente entstehen weisse Niederschläge, welche sich mit einziger Ausnahme des Cadmium-Niederschlags leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels auflösen.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen nur das Cadmium (gelb), aus neutralen oder essigsauren auch das Zink (weiss) und das Indium (gelb).

Die *Sulfide* und *Hydrosulfide der Alkalimetalle* fällen die Salzlösungen aller 5 Elemente, nur durch Ammoniumhydrosulfid wird in Magnesiumsalzen kein Niederschlag bewirkt. Die in Magnesium- und Berylliumsalzen entstehenden weissen Niederschläge sind die Hydroxyde, die in Zink-, Cadmium- und Indiumlösungen entstehenden aber Sulfide oder Hydrosulfide.

b. Beim Glühen auf Kohle.

Nur die Zink-, Cadmium- und Indiumverbindungen werden (am besten nach vorheriger Mischung mit wasserfreiem kohlensauren Natrium) beim Glühen auf der Kohle zu Metallen reducirt, diese verflüchtigen sich, oxydiren sich an der Luft wieder und bilden *Beschläge* auf der Kohle. Der Zink-

Digitized by Google

beschlag ist weiss, in der Hitze citronengelb, der Cadmiumbeschlag braun, der Indiumbeschlag hellgelb, in der Hitze dunkler.

c. Flammenfärbungen und Spectrum.

Nur die Indiumverbindungen ertheilen der Flamme eine sehr characteristische violettblaue Färbung. Das Spectrum dieser Flamme ist durch eine sehr intensive blaue und eine weniger intensive violette Linie ausgezeichnet. Das Spectrum einer Flamme, in der Chlorberyllium verdampft, enthält eine rothe und eine grüne Linie.

XII. Yttrium. Y. Erbium. Er.

Atomgewicht Y 61,7, Er 112, 6. Zweiwerthig.

Vorkommen. Sehr selten und immer gemeinschaftlich in wenigen, sehr selten und sparsam vorkommenden Mineralien. Als kieselsaures Salz im Gadolinit und Orthit, zugleich mit Eisen, Beryllium, Cerium, Lanthan, Didym und anderen Elementen; als tantalsaure und niobsaure Salze im Yttrotantalit zugleich mit Eisen und Calcium; als phosphorsaure Salze im Ytterspath.

Darstellung. Die Elemente lassen sich aus den Chloriden mit Natrium in derselben Weise, wie das Magnesium abscheiden.

Um sie von den anderen Elementen, mit denen sie gemeinschaftlich vorkommen und von einander zu trennen, wird Gadolinit mit Salzsäure zersetzt und eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure-haltigem Wasser ausgezogen, filtrirt und die Lösung siedend heiss mit Oxalsäure gefällt. Der röthliche Niederschlag, welcher alles Yttrium und Erbium, daneben aber Calcium, Cerium, Lanthan und Didym und Spuren von Mangan und Kieselsäure enthält, wird durch Decantiren ausgewaschen, getrocknet und in einem offenen Platintiegel bis zur Zerstörung der Oxalsäure geglüht. Die zurückbleibenden Oxyde löst man in Salpetersäure, fällt aus dieser Lö-

Digitized by Google

sung mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kalium das Cerium, Lanthan und Didym als Doppelsalze (s. Cerium) und aus dem Filtrate davon Yttrium und Erbium wieder mit Oxalsäure aus. Der letztere Niederschlag wird wieder im offnen Platintiegel geglüht, der Rückstand mit Wasser gut ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. Giebt diese Lösung bei spectralanalytischer Untersuchung noch die für Didym (s. dieses) characteristischen Absorptionsstreifen, so muss die Fällung mit schwefelsaurem Kalium so oft wiederholt werden, bis jede Spur des Didymspectrums beseitigt ist. Eine etwa noch vorhandene kleine Menge von Calcium wird durch Ausfällen des Yttriums und Erbiums mit Ammoniak, Filtriren und Wiederauflösen der Hydroxyde in Salpetersäure entfernt. Die schliesslich erhaltene Lösung der reinen salpetersauren Salze wird in einer Platinschale über einer kleinen Flamme bis zum deutlichen Erscheinen der ersten Gasblasen von salpetriger Säure verdampft, der Rückstand rasch abgekühlt und in genau so viel siedendem Wasser gelöst, dass die kochende Flüssigkeit nicht mehr getrübt erscheint. Beim langsamen Erkalten krystallisirt dann basisch-salpetersaures Erbium in Nadeln aus. Aus der Mutterlauge erhält man durch gleiche Behandlung eine zweite, dritte etc. Krystallisation. Alle diese Krystallisationen enthalten aber noch Yttrium. Man löst die ersten an Erbium reicheren Krystallisationen unter Zusatz von etwas Salpetersäure wieder auf und verfährt damit noch einige Male in derselben Weise. So erhält man schliesslich ein reines Erbiumsalz. Das Yttrium bleibt in den Mutterlaugen, aber neben erheblichen Mengen von Erbium. Zur völligen Trennung des Yttriums davon werden die salpetersauren Salze bis fast zum Glühen erhitzt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, die Lösung wieder verdunstet, der Rückstand erhitzt u. s. f., bis die Lösung kein Absorptionsspectrum mehr giebt. Aus ihr wird durch Oxalsäure reines Yttriumsalz gefällt, welches beim Glühen das reine Oxyd hinterlässt.

Eigenschaften. Die reinen Elemente sind bis jetzt nicht isolirt. Das aus einem Gemenge von Yttrium und Erbium-

Digitized by Google

chlorid reducirte Gemenge der beiden Elemente ist ein schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahl Farbe und Glanz des Eisens annimmt. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit starkem Glanz. Zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser kaum, bei Siedhitze schneller und wird von Säuren leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Verbindungen des Yttriums und Erbiums.

Es sind nur wenige Verbindungen der von einander isolirten Elemente bekannt. Die meisten der sogenannten Yttriumverbindungen sind Gemenge von Yttrium- und Erbiumverbindungen. Sie zeigen sehr grosse Aehnlichkeit mit den Magnesiumverbindungen. Die Yttriumsalze sind farblos und ein durch ihre Lösung gegangener Lichtstrahl giebt ein continuirliches Spectrum ohne dunkle Streifen. Die Erbiumsalze dagegen sind meistens schwach röthlich gefärbt und ihre Lösungen geben ein durch sehr characteristische dunkle Absorptionsbänder ausgezeichnetes Spectrum.

In reinem Zustande sind nur die folgenden Verbindungen bekannt:

Yttriumoxyd (Yttererde) YO. Wird am besten durch Glühen des oxalsauren Salzes (s. oben) erhalten. — Zartes, fast weisses Pulver, nicht schmelzbar und nicht flüchtig. Strahlt bei starker Glühhitze rein weisses Licht aus, welches keine Spur von Spectrallinien giebt. Von Wasser wird es weder gelöst, noch in Hydroxyd verwandelt. In Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte schwierig, beim Erwärmen aber nach längerer Zeit vollständig löslich.

Erbiumoxyd (Erbinerde) ErO. Durch starkes und anhaltendes Glühen des salpetersauren oder oxalsauren Salzes. — Schwach rosenrothe, amorphe Masse. Schmilzt bei der heftigsten Weissglühhitze nicht, glüht aber, ohne sich zu verflüchtigen, mit intensiv grünem Licht, wenn sie als schwammige Masse auf sehr hohe Temperatur erhitzt wird und giebt ein Spectrum mit hellen Linien, welche den durch die Salzlösungen im Spectrum erzeugten Absorptionsstreifen entspre-

Digitized by Google

chen und mit diesen zusammenfallen. Verbindet sich nicht direct mit Wasser. Gegen Säuren verhält es sich wie das Yttriumoxyd.

Basisch-salpetersaures Yttrium $NO^3(Y.OH) + H^2O$ 1). Wird ganz auf dieselbe Weise, wie das entsprechende Erbiumsalz erhalten. — Vollkommen weisse Nadeln, die an feuchter Luft zerfliessen, ihr Krystallwasser erst bei sehr hoher Temperatur verlieren und beim Glühen, ohne vorher zu schmelzen, reines Oxyd hinterlassen. Wird von reinem Wasser zersetzt, löst sich aber in Wasser, welches neutrales salpetersaures Yttrium oder Erbium enthält, auf. Beim Kochen mit Wasser liefert es eine gelatinöse, basischere Verbindung.

Basisch-salpetersaures Erbium $NO^3(Er.OH) + H^2O$. Ueber Darstellung s. S. 242. Kleine, undeutlich ausgebildete, hell rosenrothe, nadelförmige Krystalle. Luftbeständig. Verliert beim Erwärmen das Krystallwasser und geht beim Glühen, ohne die Form zu ändern, in Oxyd über. Ziemlich schwierig löslich in Salpetersäure. Wird durch Wasser in Salpetersäure und ein gelatinöses basischeres Salz zersetzt.

Schwefelsaures Yttrium $3(SO^4Y) + 8H^2O$. Wird durch Abdampfen einer Lösung des Oxyds in Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten. — Gut ausgebildete, luftbeständige, durchsichtige und völlig farblose Krystalle. Verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei sehr hoher Temperatur und nimmt dasselbe beim Benetzen mit Wasser unter sehr heftiger Erhitzung wieder auf. In wasserfreiem Zustande viel mehr und schneller löslich als in wasserhaltigem. Verliert bei starkem Glühen Schwefelsäure.

Schwefelsaures Erbium $3(SO^4Er) + 8H^2O$. Krystallisirt aus seiner Lösung bei 100^0 in glasglänzenden, harten, durchsichtigen, gut ausgebildeten, hell rosenrothen Krystallen. Luftbeständig. Verliert bei höherer Temperatur das Krystallwasser vollständig und nimmt dasselbe beim Uebergiessen mit Wasser

---

1) $= Y \left\{\begin{matrix} O.NO^2 \\ OH \end{matrix}\right. + H^2O$, vergl. basische Salze, Einleitung S. 18.

Digitized by Google

unter lebhafter Erhitzung wieder auf. In Wasser ist das wasserhaltige Salz sehr schwierig und langsam, das wasserfreie sehr leicht und schnell auflöslich. Die Lösung schmeckt, wie alle Erbiumsalze, adstringirend süss und reagirt stark sauer. Beim Glühen wird es unter Verlust von Schwefelsäure theilweise zersetzt.

Characteristische Reactionen der beiden Elemente.

Kali–, *Natronlauge* und *Ammoniak* fällen aus den Salzlösungen weisse voluminöse, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Hydroxyde.

Die *kohlensauren Salze der Alkalimetalle* fällen weisse Niederschläge, die im Ueberschuss, besonders von kohlensaurem Ammonium etwas löslich sind.

Oxalsäure fällt aus heissen sauren Lösungen das Yttrium als weisses, staubig pulveriges, das Erbium als hellrosenrothes, sandartiges, oxalsaures Salz, vollständig aus.

Schwefelwasserstoff bewirkt in den Lösungen keine Fällung.

Die *Sulfide* und *Hydrosulfide der Alkalimetalle* fällen beide Elemente aus ihren Salzlösungen als Hydroxyde aus.

XIII. Cer. Ce. Lanthan. La. Didym. Di.

Atomgewichte Ce 92, La 90,2, Di 95. Zweiwerthig.

Vorkommen. Immer gemeinschaftlich und sehr selten, hauptsächlich als Silicate im Cerit, ausserdem als phosphorsaure Salze im Monazit, als Fluoride im Fluocerit, als kohlensaure Salze im Lanthanit; in geringerer Menge und zugleich mit vielen anderen Elementen im Gadolinit, Orthit, Euxenit, Pyrochlor und anderen seltenen Mineralien.

Darstellung und Trennung von einander. Fein zerriebener Cerit wird mit conc. Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt, mehrere Stunden an einem warmen Ort stehen gelassen, bis die Masse zu einem weissen Pulver geworden ist. Dieses wird gelinde geglüht und darauf so oft mit Salpetersäure-haltigem Wasser ausgekocht, bis eine Probe des Filtrats

Digitized by Google

durch Oxalsäure nicht mehr gefällt wird. Aus der Lösung werden dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die dadurch fällbaren Metalle entfernt und das Filtrat davon nach vorherigem Zusatz von etwas Salzsäure mit Oxalsäure ausgefällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in kleinen Portionen in einer flachen Platinschale unter beständigem Umrühren geglüht, dann in mässig conc. Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure durch Abdampfen zur Syrupconsistenz verjagt und der Rückstand in viel kochendes Schwefelsäure-haltiges Wasser (auf 30 Grm. der geglühten Oxyde 6 Kilogrm. Wasser und 24 Grm. Schwefelsäure) eingetragen, wodurch sich der grösste Theil des Cer's als basisch-schwefelsaures Oxydsalz abscheidet. Dieses wird mit heissem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Oxalsäure nicht mehr getrübt wird. Das Filtrat wird abermals mit Oxalsäure gefällt, der Niederschlag in derselben Weise, wie vorher geglüht, dann mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Th. Säure auf 100 Th. Wasser) ausgezogen und das zurückbleibende Ceroxyd abfiltrirt. Die Lösung wird wieder in derselben Weise behandelt und diese Operation so oft wiederholt, bis beim Lösen der Oxyde in der sehr verdünnten Salpetersäure gar kein Rückstand mehr bleibt. Auf diese Weise wird alles Cer theils als basisch-schwefelsaures Salz, theils als Oxyd gewonnen, während Lanthan und Didym in der salpetersauren Lösung bleiben. Diese können von einander getrennt werden durch oft wiederholte partielle Fällung mit Ammoniak, wodurch an Didym reiche Niederschläge und an Lanthan reiche Lösungen erhalten werden; oder durch oft wiederholte partielle Fällung der salpetersauren Lösungen mit Oxalsäure, wodurch ebenfalls das Didym zuerst gefällt wird; oder dadurch, dass man die neutralen schwefelsauren Salze darstellt, diese in kaltem Wasser löst und die Lösung auf 35^{0} erwärmt, wodurch sich fast nur Lanthansalz abscheidet, während das Didymsalz gelöst bleibt, aber auch diese Operation muss sehr oft wiederholt werden, wenn die Trennung vollständig sein soll.

Digitized by Google

Reine, von Lanthan und Didym freie Cerverbindungen erhält man auch, wenn die Lösung der gemengten Oxyde in Salzsäure zur Verjagung der überschüssigen Säure verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorgas gesättigt, dann mit essigsaurem Natrium versetzt und gekocht wird. Der entstehende hellgelbe flockige Niederschlag, ein basisch-essigsaures Salz, ist frei von Lanthan und Didym. Er muss rasch abfiltrirt und mit einer heissen Lösung von essigsaurem Natrium ausgewaschen werden.

Die Reinheit der auf obige Weise erhaltenen Lanthanverbindungen lässt sich leicht daran erkennen, dass ein Lichtstrahl, der eine dicke Schicht ihrer Lösungen passirt hat, keine Absorptionsstreifen im Spectrum zeigt.

Die Elemente werden am besten aus den Chloriden in derselben Weise wie das Magnesium (s. S. 208) isolirt.

Eigenschaften. Die freien Elemente sind in ganz reinem und von einander vollständig isolirtem Zustande wenig bekannt. Sie bilden eisen- bis bleigraue, stark glänzende, aber an der Luft anlaufende Metalle, die beim Erhitzen an der Luft unter glänzendem Funkensprühen verbrennen, bei Siedhitze das Wasser zersetzen und sich in verdünnten Säuren leicht unter Wasserstoffentwicklung lösen.

Verbindungen der drei Elemente.

Die Verbindungen der drei Elemente sind denen der Elemente der Magnesiumgruppe analog zusammengesetzt, nur vom Cer ist noch ein zweites Oxyd Ce^3O^4 und diesem entsprechende Salze bekannt. Von ihnen sind die des Didyms dadurch ausgezeichnet, dass das Spectrum eines durch ihre Lösung hindurchgegangenen Lichtstrahles scharf characterisirte dunkle Absorptionsstreifen (4 zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und F und 2 zwischen F und G) enthält, welche von denen des Erbiumspectrums verschieden sind.

Chlorcer $CeCl^2$, **Chlorlanthan** $LaCl^2$ und **Chlordidym** $DiCl^2$ werden in wasserfreiem Zustande am besten wie das Chlormagnesium (S. 214) bereitet. — Weisse oder (Chlordidym)

Digitized by Google

röthliche krystallinische Massen. Schmelzbar und an feuchter Luft zerfliesslich. Aus den sehr concentrirten Lösungen der Oxyde in Salzsäure scheiden sich die Chloride in wasserhaltigen Krystallen ab: $CeCl^2+9H^2O$, $LaCl^2+5H^2O$ und $DiCl^2+5H^2O$, welche sich beim Erhitzen in Salzsäure, Wasser und Oxychloride zersetzen.

Ceroxydul CeO. Wird durch Erhitzen des Oxyds, kohlensauren oder oxalsauren Salzes in einem Strom von reinem Wasserstoff erhalten. — Weisses oder graublaues Pulver, welches an der Luft unter Sauerstoffabsorption in Oxyd übergeht.

Ceroxyd (Ceroxydul-Oxyd) Ce^3O^4. Entsteht beim Glühen des oxalsauren oder salpetersauren Salzes an der Luft oder im Sauerstoff. — Fast farbloses, sehr schwach gelbliches Pulver, oder, durch 48stündiges Glühen von Chlorcer mit etwas Borax bereitet, kleine, farblose Krystalle des regulären Systems. Färbt sich beim Erhitzen dunkler, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. In conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, in Salpetersäure und Salzsäure unlöslich, aber leicht löslich darin bei Gegenwart eines Reductionsmittels, z. B. Alkohol.

Lanthanoxydul LaO. Durch Glühen des oxalsauren oder salpetersauren Salzes. — Weisses, in Säuren leicht lösliches Pulver. Verändert sich beim Erhitzen, an der Luft und im Sauerstoff nicht. Verwandelt sich beim Uebergiessen mit warmem Wasser in Hydroxyd.

Didymoxydul DiO. Wird wie das Lanthanoxydul erhalten. — Rein weisses Pulver, welches bei starkem Glühen, ähnlich wie das Erbiumoxyd (S. 243), ohne sich zu verflüchtigen, ein Spectrum mit hellen Linien giebt, die mit den Absorptionsstreifen der Salzlösungen (S. 247) zusammenfallen. Beim Glühen an der Luft verändert es sich nicht, wird es aber nach dem Befeuchten mit etwas Salpetersäure gelinde geglüht, so nimmt es eine dunkelbraune Farbe an, herrührend von der Beimengung einer sehr geringen Quantität eines sauerstoffreicheren

Digitized by Google

Oxyds, welches für sich nicht darstellbar ist. Bei sehr starkem Glühen wird es wieder farblos.

Die *Hydroxyde* $Ce(OH)^2$, $La(OH)^2$ und $Di(OH)^2$ werden aus den Lösungen der Salze durch die Hydroxyde der Alkalimetalle als gallertartige Niederschläge gefällt. Die Cer- und Lanthanverbindung sind weiss, erstere absorbirt aus der Luft Sauerstoff und Kohlensäure, und färbt sich gelb; die Didymverbindung ist röthlich. Ein dem Ceroxyd entsprechendes Hydroxyd $Ce^3O^7H^6 = CeO(OH)^6$ entsteht, wenn das entsprechende schwefelsaure Salz mit Kalilauge oder Ammoniak versetzt, oder das Hydroxyd $Ce(OH)^2$ in Kalilauge suspendirt mit Chlor behandelt wird. Es bildet getrocknet ein schwefelgelbes Pulver, welches sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung und Bildung von Chlorcer löst.

Salpetersaures Cer $(NO^3)^2Ce + 4H^2O$. Wird am leichtesten durch Auflösen von Ceroxyd in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol und Eindampfen der Lösung erhalten. — Schwach rosenrothe, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. Vereinigt sich mit salpetersaurem Kalium, salpetersaurem Ammonium und vielen andern salpetersauren Salzen zu gut krystallisirenden Doppelsalzen.

Ein dem Ceroxyd entsprechendes Salz ist für sich nicht genauer bekannt, aber man kennt Doppelsalze desselben mit anderen salpetersauren Salzen, z. B. $(NO^3)^8Ce^3 + 4NO^3K + 3H^2O$ (morgenrothe sechsseitige, leicht lösliche, rasch verwitternde Säulen), $(NO^3)^8Ce^3 + 2(NO^3)^2Mg + 16H^2O$ (morgenrothe, hexagonale Krystalle), welche man durch Vermischen einer conc. Lösung des Hydroxyds $CeO(OH)^6$ in conc. Salpetersäure mit andern salpetersauren Salzen erhält.

Salpetersaures Lanthan $(NO^3)^2La + H^2O$. Farblose, strahlig krystallinische Masse. Zerfliesslich.

Salpetersaures Didym $(NO^3)^2Di + 4H^2O$. Rosenrothe, zerfliessliche Krystallmasse. In Wasser sehr leicht, mit rother Farbe löslich.

Schwefelsaures Cer $SO^4Ce + 3H^2O$. Krystallisirt beim frei-

Digitized by Google

willigen Verdunsten einer Lösung des Oxyds in Schwefelsäure, der man etwas schweflige Säure oder Alkohol zugesetzt hat, in grossen luftbeständigen rhombischen Octaëdern oder sechsseitigen Prismen. In Wasser leicht löslich; wird diese Lösung gekocht, so scheidet sich ein Salz $SO^4Ce + 1\frac{1}{2}H^2O$ in kleinen prismatischen Krystallen ab, die sich beim Erkalten wieder auflösen. — Wird die Lösung dieses Salzes mit einer conc. Lösung von schwefelsaurem Kalium oder schwefelsaurem Natrium versetzt, so scheiden sich weisse krystallinische, in Wasser sehr schwer lösliche, in conc. Lösungen von schwefelsaurem Kalium oder Natrium fast vollständig unlösliche Doppelsalze: $SO^4Ce + SO^4K^2$ — $3(SO^4Ce) + SO^4K^2 + 2H^2O$ — $3(SO^4Ce) + SO^4Na^2 + 2H^2O$ ab.

Ein dem Oxyd entsprechendes schwefelsaures Salz $(SO^4)^4Ce^3 + 14H^2O$ wird durch freiwilliges Verdunsten der Lösung des Oxyds in conc. Schwefelsäure in braunen, nach dem Trocknen gelben, traubigen, aus concentrisch krystallisirten Kugeln bestehenden Massen erhalten. Die Lösung dieses Salzes giebt sehr leicht Sauerstoff ab, besonders beim Erwärmen, und dann krystallisiren daraus dicke, rothe hexagonale und kleine, undeutliche gelbe Krystalle von sehr complicirter, nicht mit Sicherheit bekannter Zusammensetzung. Aus der Lösung dieser Salze wird durch Zusatz einer grossen Menge Wasser fast alles Cer als ein schwefelgelber käsiger Niederschlag gefällt, der keine constante Zusammensetzung hat und beim Waschen mit Wasser fortdauernd Schwefelsäure an dieses abgiebt.

Schwefelsaures Lanthan SO^4La. Das wasserfreie Salz ist in Wasser leicht löslich. Bei gelindem Erwärmen dieser Lösung scheidet sich ein Salz $SO^4La + 3H^2O$ in sternförmig gruppirten feinen Krystallen ab (s. oben Darstellung und Trennung). Mit schwefelsaurem Kalium bildet es, ebenso wie das Cer, ein sehr schwer lösliches Doppelsalz.

Schwefelsaures Didym $3(SO^4Di) + 8H^2O$. Rosenrothe, monokline Krystalle. In Wasser leicht löslich. Beim Kochen

Digitized by Google

der Lösung scheidet sich ein krystallinisches Salz $SO^4Di + 2H^2O$ ab. — Mit den schwefelsauren Salzen von Kalium, Natrium und Ammonium verbindet es sich zu sehr schwer löslichen, nach der Formel $3(SO^4Di) + SO^4K^2[Na^2, (NH^4)^2]$ zusammengesetzten Doppelsalzen mit verschiedenem Wassergehalt.

Characteristische Reactionen der drei Elemente.

Kali-, *Natronlauge* und *Ammoniak* fällen aus den Salzlösungen alle 3 Elemente als Hydroxyde (s. oben) aus; die Niederschläge sind im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich.

Kohlensaure Alkalien fällen anfangs amorphe, aber bald krystallinisch werdende Niederschläge von basisch kohlensauren Salzen.

Oxalsäure fällt die 3 Elemente aus ihren Lösungen selbst bei Gegenwart von freier Säure fast vollständig als krystallinische, oxalsaure Salze aus.

Schwefelsaures Kalium fällt alle drei Elemente aus ihren Lösungen vollständig aus, wenn ein grosser Ueberschuss von schwefelsaurem Kalium angewandt wird (Unterschied von den Elementen der vorigen Gruppe).

Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung.

Die *Sulfide* und *Hydrosulfide* der Alkalimetalle fällen aus den Lösungen aller drei Elemente die Hydroxyde.

Das *Didym* unterscheidet sich von den beiden andern Elementen besonders durch die rothe Farbe seiner Salze und durch das oben (S. 247 u. 248) besprochene Verhalten bei spectralanalytischer Untersuchung. Das *Cer* unterscheidet sich von den anderen beiden Elementen und lässt sich leicht neben ihnen erkennen dadurch, dass die Lösungen seiner Verbindungen beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Bleisuperoxyd sich orangegelb färben.

Digitized by Google

XIV. Gruppe des Kupfers.

Diese Gruppe wird gebildet durch die drei in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlichen Elemente: *Kupfer*, *Quecksilber* und *Blei*. Sie sind *zweiwerthig* und nur das Blei fungirt in einigen seiner Verbindungen als *vierwerthiges* Element.

1. Kupfer. Cu.

Atomgewicht 63,4.

Vorkommen. Sehr verbreitet. Gediegen, in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt an manchen Orten, besonders am Lake superior in Nordamerika und in Chile. In Verbindung mit Sauerstoff (Rothkupfererz), mit Schwefel (Kupferglanz), mit Schwefel und anderen Metallen, besonders mit Schwefel und Eisen im Kupferkies und Buntkupfererz, mit Schwefel und Arsen oder Antimon in den Fahlerzen und vielen andern Mineralien. Als kohlensaure, phosphorsaure, arsensaure und kieselsaure Salze.

Gewinnung. Verschieden je nach der Natur des Minerals. Am einfachsten aus den Oxyden durch Glühen mit Kohle in Schachtöfen. Das so gewonnene Kupfer wird von geringen Mengen Schwefel, Eisen und anderen Metallen dadurch befreit, dass auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls ein Luftstrom geblasen und die gebildeten Oxyde abgezogen werden (Garmachen des Kupfers). — Schwieriger aus dem Kupferkies und dem Kupferschiefer (Thon, der von Schwefelkupfer, Schwefeleisen und anderen Mineralien innig durchsetzt ist). Die Erze werden geröstet und dann mit Kohle und Kieselsäure-haltigen Zuschlägen in Schachtöfen geschmolzen. Dabei geht ein grosser Theil des Eisens, aber kein Kupfer in die Schlacke ein (weil beim Rösten vorzugsweise das Eisen oxydirt wird und nur die Oxyde von der Schlacke aufgenommen werden; so lange aber noch Schwefeleisen vorhanden ist, setzt sich dieses mit dem gebildeten Kupferoxyd in Eisenoxydul,

Digitized by Google

Schwefligsäure-Anhydrid und metallisches Kupfer um und unter dieser sammelt sich eine schwarze geschmolzene Masse, der *Kupferstein*, an, welche im Wesentlichen aus Kupfer und einem an Schwefeleisen ärmeren Schwefelkupfer besteht. Mit dem Kupferstein wird das Rösten und überhaupt derselbe Process wiederholt und so ein Product, das *Schwarzkupfer* gewonnen, welches ein Gemenge von Kupfer mit wenig Schwefelkupfer und geringen Mengen von Eisen und anderen Metallen (Blei, Nickel, Arsen, Antimon etc.) ist. Dieses wird in Flammöfen, unter Züsatz von Kohle, mit Hülfe eines Gebläses geschmolzen (gar gemacht). Dabei entweichen Schwefligsäure-Anhydrid, Arsenigsäure-Anhydrid und Antimonoxyd, während Eisen, Blei, Nickel etc. theils als Oxyde, theils mit Kieselsäure aus der Ofenmasse zu Schlacke verbunden, von der Oberfläche abgezogen werden. Schliesslich wird Wasser auf die Oberfläch· gespritzt und die erstarrten oberen Scheiben successive abgenommen und rasch in Wasser abgekühlt (Scheibenkupfer, Rosettenkupfer).

Oder es werden die gerösteten Erze ohne Zusatz von Kohle in grossen Flammöfen geschmolzen und die Reduction des beim Rösten gebildeten Kupferoxyds durch den Schwefel, d. h. durch die oben besprochene Umsetzung zwischen Kupferoxyd und Schwefeleisen bewirkt.

Eigenschaften. Gelbrothes, stark glänzendes, sehr dehnbares Metall. Spec. Gewicht 8,9. Krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern. Schmilzt erst bei beginnender Weissglühhitze (über 1000°). Läuft an der Luft schwach an, bei Gegenwart von Wasser oder an sehr feuchter Luft überzieht es sich mit grünem kohlensauren Salz (Grünspahn), beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff bedeckt es sich mit einer schwarzen, leicht abspringenden Schicht von Kupferoxyd (Kupferhammerschlag). In verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss ganz unlöslich, bei freiem Zutritt der Luft oder in Berührung mit anderen Metallen, wie z. B. mit Platin, aber langsam darin löslich. Von conc. heisser Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schweflig-

Digitized by Google

säure-Anhydrid (s. Darstellung dieses S. 51) gelöst. Leicht löslich in Salpetersäure. Bei freiem Zutritt der Luft auch in Ammoniak löslich unter Sauerstoffabsorption (s. Darstellung von Stickstoff S. 60).

Aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Zink, Eisen, Phosphor und andere stark reducirende Körper und durch den electrischen Strom als Metall abgeschieden (Galvanoplastik).

2. Quecksilber. Hg.

Atomgewicht 200. Moleculargewicht 200.

Vorkommen. Nicht sehr verbreitet. Gediegen, als Tröpfchen in die Gesteinsmassen eingesprengt, hauptsächlich aber in Verbindung mit Schwefel als Zinnober, sehr selten in Verbindung mit Selen, mit Chlor und mit Silber.

Gewinnung und Reindarstellung. Fast nur aus dem Zinnober. Das Zinnober-haltige Gestein wird in Flammöfen geröstet und die entweichenden Dämpfe von Quecksilber und Schwefligsäure-Anhydrid durch mehrere Condensationskammern geleitet. Oder das Erz wird mit Kalk oder mit Eisen gemengt aus eisernen Retorten destillirt. — Das im Handel vorkommende Quecksilber enthält fast immer kleine Mengen anderer Metalle. Es kann davon befreit werden durch Destillation oder dadurch, dass man es mit conc. Schwefelsäure oder sehr verdünnter Salpetersäure längere Zeit unter häufigem Umschütteln in Berührung lässt. Vollständig reines Quecksilber erhält man durch Destillation von sublimirtem Zinnober mit dem gleichen Gewicht Kalk oder Eisenfeile aus eisernen Retorten oder durch Destillation von Quecksilberoxyd und Schütteln des übergegangenen Quecksilbers mit sehr verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall. Spec. Gewicht 13,5959 bei 0°. Erstarrt bei — 40° zu einer krystallinischen, aus regulären Octaëdern bestehenden Masse. Verdampft schon bei

Digitized by Google

gewöhnlicher Temperatur etwas. Siedet bei 360° und verwandelt sich in einen farblosen Dampf von 6,9 spec. Gewicht. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich an der Luft nicht, bei einer seinem Siedepunct nahen Temperatur verwandelt es sich langsam in rothes Oxyd. In Salzsäure und kalter Schwefelsäure unlöslich, in heisser conc. Schwefelsäure und in Salpetersäure leicht löslich. — Sehr giftig, besonders in Dampfform.

Aus seinen Salzen wird es durch die meisten anderen Metalle, durch schweflige Säure, Zinnchlorür etc. als ein graues, sehr fein zertheiltes Pulver abgeschieden.

3. Blei. Pb.

Atomgewicht 207.

Vorkommen. Sehr verbreitet, aber sehr selten gediegen. Hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel als Bleiglanz, oder in Verbindung mit Schwefel und anderen Metallen; seltener als kohlensaures und molybdansäures Salz.

Gewinnung. Fast nur aus Bleiglanz. Dieser wird geröstet und das Product, ein Gemenge von Schwefelblei, Bleioxyd und schwefelsaurem Blei in Flammöfen geschmolzen. Dabei wirkt das noch vorhandene Schwefelblei auf das Bleioxyd und schwefelsaure Blei ein und unter gegenseitiger Reduction entsteht metallisches Blei und Schwefligsäure-Anhydrid. — Oder es wird das ungeröstete Erz mit Eisen (Roheisengranalien) oder Eisenschlacken (Frischschlacken s. Eisen) gemengt, in Schachtöfen niedergeschmolzen. Das Eisen entzieht dabei dem Bleiglanz den Schwefel. Unten im Ofen sammelt sich metallisches Blei, darauf schwimmend der rascher erhärtende *Bleistein*, der im Wesentlichen aus Schwefelblei und Schwefeleisen besteht, und darüber die Schlacke an. Der Bleistein wird nochmals in derselben Weise behandelt.

Ist der Bleiglanz, wie es meistens der Fall ist, silberhaltig, so wird das gewonnene Blei (Werkblei) auf Silber verarbeitet (s. S. 174) und das dabei erhaltene Oxyd (Bleiglätte) mit Kohle in einem niedrigen Schachtofen reducirt.

Digitized by Google

Eigenschaften. Bläulich graues, stark glänzendes Metall. Sehr weich und dehnbar, aber wenig fest. Spec. Gewicht 11,37. Schmelzpunct 334⁰. Bei hoher Temperatur flüchtig. Lässt sich durch langsames Erkalten der geschmolzenen Masse bis zum beginnenden Erstarren und Abgiessen des flüssigen Theiles in regulären Krystallen, meist Octaëdern, erhalten. An der Luft verliert es seinen Glanz und überzieht sich mit einer sehr dünnen Schicht von Oxydul. In geschmolzenem Zustande oxydirt es sich rascher an der Luft, bedeckt sich mit einer grauen Haut von Oxydul (Bleiasche) und verbrennt bei stärkerem Erhitzen zu gelbem Oxyd. In Berührung mit reinem Wasser und Luft wird es langsam zu Bleihydroxyd oxydirt und das Wasser wird etwas bleihaltig. Salzsäure und Schwefelsäure wirken selbst in der Wärme kaum auf das compacte Blei ein, wohl aber auf fein zertheiltes. In verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Aus seinen Salzlösungen wird es durch Eisen und Zink metallisch, oft in krystallinischen, glänzenden, an einander hängenden Blättchen (*Bleibaum*) abgeschieden.

Verbindungen der drei Elemente.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Kupferwasserstoff CuH oder Cu^2H^2. Entsteht, wenn man zu einer wässrigen Lösung von unterphosphoriger Säure (s. S. 86) eine conc. Lösung von schwefelsaurem Kupfer setzt und gelinde (nicht über 70⁰) erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich grün und es scheidet sich ein gelber, allmählich braun werdender Niederschlag von Kupferwasserstoff ab, der sich, wenn die Flüssigkeit rasch abgekühlt wird, ohne Veränderung abfiltriren lässt. — Rothbraunes Pulver. Zerfällt schon bei 60⁰ in Kupfer und Wasserstoff; entzündet sich im Chlorgas und wird von Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Kupferchlorür gelöst.

Analoge Verbindungen des Quecksilbers und Blei's sind nicht bekannt.

Digitized by Google

b. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Das Kupfer und Quecksilber bilden zwei nach den Formeln M^2Cl^2 und MCl^2 zusammengesetzte Classen von Verbindungen, vom Blei sind nur Verbindungen der letzteren Art bekannt.

Kupferchlorür $Cu^2Cl^2 = Cl.Cu.Cu.Cl$. Metallisches Kupfer entzündet sich im Chlorgase und verbrennt zu Chlorür. Es bildet sich ferner bei starkem Glühen von Kupfer in trocknem Salzsäuregas, beim Uebergiessen von Kupferoxydul mit Salzsäure, durch Zusatz von Zinnchlorürlösung zu einer Lösung von Kupferchlorid und durch Digestion der letzteren mit metallischem Kupfer. Lässt sich am leichtesten darstellen durch Sättigen einer conc. Lösung von 1 Th. Kochsalz und $2^1/_8$ Th. krystallisirtem Kupfervitriol mit Schwefligsäure-Anhydrid. — Farbloses, aus kleinen, glänzenden Tetraëdern bestehendes Pulver. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt zu einer farblosen krystallinischen Masse. Färbt sich im directen Sonnenlicht bei Abschluss der Luft rothbraun, an der Luft rasch grün. In Wasser unlöslich, in Salzsäure und in Ammoniak zu farblosen Flüssigkeiten löslich. Diese Lösungen absorbiren manche gasförmige Kohlenwasserstoffe (s. Grundriss der organ. Chem., Acetylen) und Kohlenoxyd. Aus der mit letzterem Gase gesättigten Lösung in Salzsäure scheiden sich farblose Blättchen ab, die nach der Formel $Cu^2Cl^2 + CO + 2H^2O$ zusammengesetzt zu sein scheinen. Auch in den Lösungen der Chloride der Alkalimetalle löst sich das Kupferchlorür bei Siedhitze auf; aus der gesättigten Lösung in Chlorkalium scheiden sich beim Erkalten unter Luftabschluss octaëdrische Krystalle $Cu^2Cl^2 + 4KCl$ ab.

Quecksilberchlorür (Calomel, Mercurius dulcis) Hg^2Cl^2. Kommt in der Natur, aber sehr selten, als *Quecksilberhornerz* vor. Wird durch Fällen eines dem Chlorür entsprechenden löslichen Salzes mit Salzsäure oder Chloriden erhalten. Wird am besten dargestellt durch Sublimation eines sehr innigen

Digitized by Google

Gemenges von 4 Th. des Chlorids mit 3 Th. metallischem Quecksilber in einer Kochflasche bei allmählich gesteigerter Hitze und Auswaschen des fein zerriebenen Sublimats mit Wasser; oder, ähnlich wie das Kupferchlorür, durch Sättigen einer Lösung des Chlorids mit Schwefligsäure-Anhydrid und Erwärmen auf 70—80°. — Das natürliche bildet kleine, glänzende quadratische Krystalle oder Krusten, das gefällte ein weisses, amorphes oder aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver, das durch Sublimation bereitete eine gelbliche, durchscheinende, faserig krystallinische Masse von 7,2 spec. Gewicht. Am Licht färbt es sich grau, in Folge der Abscheidung von etwas metallischem Quecksilber. Beim Erhitzen sublimirt es, ohne vorher zu schmelzen. In Wasser, Alkohol und verdünnten kalten Säuren ganz unlöslich. — Wichtiges Arzneimittel.

Kupferchlorid $CuCl^2$. Durch Auflösen von Kupfer in Königswasser oder von Kupferoxyd in Salzsäure und Eindampfen der Lösung. — Bildet wasserfrei eine gelbbraune, zerfliessliche Masse. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung ist in concentrirtem Zustande grün, in verdünntem blau gefärbt. Aus ihr krystallisirt das Chlorid in grünen rhombischen Säulen mit 2 Mol. Krystallwasser, die beim Erwärmen ohne weitere Zersetzung in wasserfreies Salz übergehen. Bei Glühhitze aber spaltet sich das letztere in Chlorür und Chlor.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium verbindet sich das Kupferchlorid zu quadratisch krystallisirenden Doppelsalzen: $CuCl^2 + 2KCl + 2H^2O$ und $CuCl^2 + 2(NH^4Cl) + 2H^2O$, die man leicht durch Verdunsten der gemischten Salzlösungen erhält.

Durch Zusatz von etwas Kalilauge zu der Lösung des Chlorids, oder durch Digeriren derselben mit Kupferhydroxyd entstehen *Oxychloride* von verschiedener Zusammensetzung. Eine derartige Verbindung, der *Atakamit* $Cu^4O^3Cl^2 + 4H^2O$ kommt besonders in Chile in schön grünen rhombischen Krystallen vor und wird im Grossen durch wiederholtes Benetzen von der Luft ausgesetzten Kupferblechen mit Salzsäure oder

Digitized by Google

Salmiaklösung dargestellt und als grüne Malerfarbe (Braunschweiger Grün) angewandt.

Quecksilberchlorid (Sublimat) $HgCl^2$. Entsteht wie das Kupferchlorid. Wird im Grossen meistens durch Sublimation eines Gemenges des schwefelsauren Salzes mit Kochsalz bereitet. — Sublimirt bildet es farblose, durchsichtige krystallinische Massen. Krystallisirt aus Wasser leicht in langen, farblosen rhombischen Prismen. Spec. Gewicht 5,4. Schmelzpunct 260—270°. Siedepunct 290—300°. In 14—15 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 2 Th. von 100° löslich. Noch leichter löslich in Alkohol. Aeusserst giftig. Verhindert die Fäulniss organischer Substanzen.

Verbindet sich mit sehr vielen Metallchloriden zu Doppelsalzen, die aus den gemischten Salzlösungen krystallisiren. Mit Chlorkalium sind drei derartige Verbindungen: $HgCl^2 + KCl + H^2O$ — $2HgCl^2 + KCl + 2H^2O$ und $HgCl^2 + 2KCl + H^2O$, mit Chlornatrium die Verbindung: $HgCl^2 + NaCl + 2H^2O$, mit Chlorammonium die beiden Verbindungen $HgCl^2 + NH^4Cl$ und $HgCl^2 + 2NH^4Cl + H^2O$ (Alembrothsalz) bekannt.

Wird die Lösung des Chlorids mit Quecksilberoxyd digerirt oder mit ungenügenden Mengen Kali- oder Natronlauge oder mit einer Lösung von saurem kohlensaurem Kalium vermischt, so entstehen *Oxychloride* von verschiedener Zusammensetzung, von denen einige, besonders die dem Atakamit entsprechende Verbindung $Hg^4O^3Cl^2$ (glänzende, goldgelbe Schuppen), krystallisiren.

Bleichlorid (Chlorblei) $PbCl^2$. Ist im Krater des Vesuvs in kleinen rhombischen Nadeln (Cotunnit) gefunden. Wird durch Erwärmen von Blei mit Königswasser, von Bleioxyd mit Salzsäure oder durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung eines Bleisalzes erhalten. — Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen farblosen, glänzenden Prismen. Schmilzt beim Erhitzen leicht und erstarrt zu einer weissen, hornähnlichen Masse (Hornblei). In etwa 105 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, viel leichter in siedendem löslich.

Digitized by Google

Durch Zusammenschmelzen von Chlorblei mit Bleioxyd, durch unvollständige Zersetzung einer heissen Lösung des Chlorids mit Kalkwasser oder Ammoniak entstehen verschiedene Oxychloride, von denen die an Sauerstoff ärmeren weiss, die an Sauerstoff reicheren gelb sind. Manche von ihnen dienen als Malerfarbe, z. B. das *Casseler Gelb*, welches durch Erhitzen von Bleioxyd mit Salmiak bereitet wird und durchschnittlich auf 4 Atome Blei nur 1 Atom Chlor enthält.

Kupferbromür Cu^2Br^2 und **Quecksilberbromür** Hg^2Br^2 werden wie die Chlorüre dargestellt und gleichen diesen vollständig.

Kupferbromid $CuBr^2$. Die intensiv grüne Lösung des Kupferoxyds in Bromwasserstoffsäure nimmt beim Verdunsten eine braune Farbe an und liefert wasserfreie, dem Jod im Aussehen sehr ähnliche Krystalle, die beim Erhitzen schmelzen und bei höherer Temperatur unter Abgabe der Hälfte ihres Broms in Bromür übergehen.

Quecksilberbromid $HgBr^2$. Ist in Wasser etwas schwerer löslich als das Chlorid und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen.

Bleibromid $PbBr^2$. Gleicht vollständig dem Chlorid.

Kupferjodür Cu^2J^2. Wird durch Jodkalium aus einer mit wässriger schwefliger Säure vermischten Lösung von Kupfervitriol oder aus der gemischten Lösung von 1 Th. Kupfervitriol und $2^1/_2$ Th. Eisenvitriol gefällt. — Graulich weisses, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlösliches Pulver. Giebt bei starkem Erhitzen mit fein gepulvertem Mangansuperoxyd das Jod ab und verwandelt sich in Kupferoxyd.

Quecksilberjodür Hg^2J^2. Lässt sich am leichtesten bereiten durch inniges Zusammenreiben von 10 Th. Quecksilber und 6,7 Th. Jod oder von 32,7 Th. Quecksilberjodid mit 20 Th. Quecksilber unter Befeuchten mit etwas Alkohol. Das Product wird durch Waschen mit Alkohol von etwas Jodid befreit. Entsteht auch durch vorsichtigen Zusatz von Jodkalium

Digitized by Google

zu der Lösung eines Quecksilber-Oxydulsalzes. — Gelblich grünes Pulver. In Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol unlöslich. Zersetzt sich beim Erhitzen und beim Uebergiessen mit Jodkaliumlösung in Jodid und metallisches Quecksilber.

Kupferjodid CuJ^2 ist nicht bekannt. Aus den Lösungen der entsprechenden Kupfersalze wird durch Jodkalium unter Freiwerden von Jod das Jodür gefällt.

Quecksilberjodid HgJ^2. Lässt sich, wie das Jodür, durch directe Vereinigung von Quecksilber mit Jod bei gewöhnlicher Temperatur darstellen, wird aber am leichtesten durch Mischen der Lösungen von 10 Th. Quecksilberchlorid und $12^1/_4$ Th. Jodkalium erhalten. Dabei scheidet sich das Jodid als ein anfangs rein gelber, aber sehr rasch roth werdender Niederschlag ab. Krystallisirt aus Alkohol in intensiv rothen Quadratoctaëdern. In Wasser unlöslich, in Alkohol, in überschüssiger Jodkaliumlösung und in Quecksilberchloridlösung leicht zu farblosen Flüssigkeiten löslich. Beim Erhitzen auf ungefähr 150° ändert es plötzlich seine Farbe, wird gelb, schmilzt dann bei 238° zu einer gelben Flüssigkeit und sublimirt in goldgelben, glänzenden rhombischen Krystallen, welche bei gewöhnlicher Temperatur nach kürzerer oder längerer Zeit, oft schon während des Erkaltens unter Freiwerden von Wärme wieder in Aggregate der rothen, quadratischen Krystalle übergehen.

Aus den heiss gesättigten Lösungen des Jodids in Jodkalium und Jodammonium scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Jodids in rothen Krystallen ab. Die davon abgegossenen Flüssigkeiten liefern nach dem Verdunsten gelbe, in Prismen krystallisirende Doppelsalze $HgJ^2 + KJ + 1^1/_2H^2O$ und $HgJ^2 + NH^4J + 1^1/_2H^2O$, die durch reines Wasser unter Abscheidung des Jodids theilweise zersetzt werden.

Quecksilberbromojodid HgBrJ. Krystallisirt aus einer Lösung von Quecksilberbromid und -jodid in Aether in gelben, bei 229° schmelzenden, unzersetzt sublimirbaren Krystallen.

Eine ähnliche Verbindung, vielleicht HgClJ, krystallisirt

Digitized by Google

aus einer Lösung von Quecksilberjodid in Quecksilberchloridlösung.

Bleijodid PbJ^2. Wird durch Jodkalium aus den Lösungen von Bleisalzen als citronengelbes Pulver gefällt. Krystallisirt aus siedendem Wasser in prachtvollen, goldgelben, stark glänzenden Blättchen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer löslich (in ungefähr 200 Th.). Die Lösung ist farblos. In den Jodiden der Alkalimetalle löst es sich unter Bildung von krystallisirenden Doppelsalzen. Die *Jodkalium-Verbindung* $PbJ^2 + KJ$ krystallisirt in gelben Blättchen.

Kupferfluorür Cu^2Fl^2. Wird durch Behandeln von Kupferoxydul mit wässriger Flusssäure erhalten. — Rothes, in Wasser unlösliches, in Salzsäure lösliches Pulver. Schmelzbar.

Quecksilberfluorür Hg^2Fl^2. Wird erhalten durch Digestion des Chlorürs mit einer Lösung von Fluorsilber, Filtriren und Eindampfen. — Kleine gelbe Krystalle, die durch reines Wasser theilweise unter Abscheidung von Quecksilberoxydul zersetzt werden. Nicht sublimirbar.

Quecksilberfluorür-Fluorsilicium $Hg^2Fl^2 + SiFl^4 + 2H^2O$. Scheidet sich aus der Lösung des kohlensauren Oxydulsalzes in Kieselfluorwasserstoffsäure in wasserhellen prismatischen Krystallen ab.

Kupferfluorid $CuFl^2$. Durch Auflösen von Kupferoxyd in überschüssiger Flusssäure. — Krystallisirt aus Wasser in kleinen blauen Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser. In Wasser schwer löslich. Verwandelt sich beim Kochen mit viel Wasser und beim Digeriren mit Kupferoxyd in ein hellgrünes unlösliches *Oxyfluorid* $Cu\begin{cases}Fl\\OH\end{cases}$. Verbindet sich mit Fluorkalium zu einem leicht löslichen Salze $CuFl^2 + 2KFl$.

Kieselfluorkupfer $CuFl^2 + SiFl^4$. Durch Auflösen von kohlensaurem Kupfer in Kieselfluorwasserstoffsäure oder durch Kochen von überschüssigem Kieselfluorbaryum mit einer Kupfer-

Digitized by Google

vitriollösung. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in blauen hexagonalen Krystallen mit 6 (oder $6^1/_2$) Mol. Krystallwasser, die an trockner Luft verwittern, an feuchter zerfliessen. In Wasser sehr leicht (in $^1/_2$ Th. bei gewöhnlicher Temperatur) und auch in Alkohol löslich. Aus warmen Lösungen (bei ungefähr 50^0) krystallisirt es in monoklinen Krystallen mit 4 Mol. Krystallwasser.

Quecksilberfluorid $HgFl^2$. Beim Eintragen von Quecksilberoxyd in wässrige Flusssäure scheidet sich ein gelbes krystallinisches *Oxyfluorid* $Hg\begin{cases}Fl\\OH\end{cases}$ ab und die Lösung liefert beim Verdunsten dieselbe Verbindung, in orangefarbigen Krystallen. Durch reines Wasser wird es schon in der Kälte fast vollständig in Quecksilberoxyd und Flusssäure zersetzt. Durch wiederholte Behandlung mit conc. Flusssäure geht es in ein weisses krystallinisches Fluorid $HgFl^2 + 2H^2O$ über, welches sich gegen Wasser wie das Oxyfluorid verhält.

Kieselfluorquecksilber $HgFl^2 + SiFl^4 + 6H^2O$. Wird erhalten, wenn eine Lösung von Quecksilberoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure nur so weit eingedampft wird, bis eine Abscheidung beginnt und dann unterhalb 15^0 stehen gelassen wird. — Farblose, rhomboëdrische, treppenförmig an einander gereihte, äusserst unbeständige, an der Luft und beim Erwärmen zerfliessende Krystalle. Beim weiteren Abdampfen der Lösung in der Wärme scheiden sich kleine, nadelförmige, schwach gelbliche Krystalle ab, die nach der Formel $Hg^2OFl^2 + SiFl^4 + 3H^2O$ zusammengesetzt sind.

Fluorblei $PbFl^2$. Wird aus der Lösung von essigsaurem Blei durch Flusssäure gefällt. — Weisses, in Wasser wenig, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver.

Kieselfluorblei $PbFl^2 + SiFl^4$. Krystallisirt in farblosen, monoklinen Krystallen, die bald 2, bald 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Leicht löslich. Bildet leicht übersättigte Lösungen, die bis zum vollständigen Eintrocknen syrupartig und dann gummiartig bleiben.

Digitized by Google

Kupfercyanür $Cu^2(CN)^2$. Wird aus einer mit schwefliger Säure versetzten Kupfervitriollösung durch Blausäure ausgefällt. — Weisses, in Wasser unlösliches, in Salzsäure und Ammoniak lösliches Pulver. In den Lösungen der Alkalicyanüre sehr leicht löslich. Aus diesen Lösungen krystallisiren beim Verdunsten farblose Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung. Mit Cyankalium sind drei derartige Verbindungen bekannt: $Cu^2(CN)^2 + KCN$ — $Cu^2)CN)^2 + 2KCN$ und $Cu^2(CN)^2 + 6KCN$. Diese Salze entstehen auch, wenn Lösungen von Kupfer-Oxydsalzen mit überschüssiger Cyankaliumlösung versetzt werden. Aus ihren Lösungen wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

Ein *Quecksilbercyanür* $Hg^2(CN)^2$ ist nicht bekannt.

Kupfercyanid $Cu(CN)^2$. Ist nicht darstellbar. Wird Kupferhydroxyd mit Blausäure übergossen oder eine Lösung von essigsaurem Kupfer mit Blausäure versetzt, so bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich nach wenig Augenblicken in kleine grüne Krystalle von *Kupfercyanürcyanid* $Cu^3(CN)^4 + 5H^2O$ verwandelt. Diese gehen schon bei 100° in Cyanür über und liefern beim Verdunsten ihrer Lösung in Cyankalium dieselben Doppelsalze wie das Cyanür.

Quecksilbercyanid $Hg(CN)^2$. Entsteht, wenn Quecksilberoxyd in überschüssiger Blausäure gelöst wird. Lässt sich am leichtesten darstellen durch Kochen von 8 Th. Berlinerblau (s. Eisen) mit Wasser unter Zusatz von 1 Th. Quecksilberoxyd, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Die Lösung wird vom abgeschiedenen Eisenhydroxyd filtrirt, mit etwas Blausäure versetzt und verdunstet. — Grosse, farblose, stark glänzende quadratische Säulen. In Wasser, namentlich in heissem, leicht löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Quecksilber, Cyangas und Paracyan (s. S. 124). Sehr giftig. — Die heisse wässrige Lösung löst Quecksilberoxyd auf und aus der alkalisch reagirenden Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten farblose, nadelförmige Krystalle von *Quecksilberoxycyanid* $Hg^2O(CN)^2$ ab.

Digitized by Google

Mit anderen Cyanmetallen verbindet es sich zu gut krystallisirenden Doppelsalzen. Die *Cyankalium-Verbindung* $Hg(CN)^2+2KCN$ krystallisirt in farblosen Octaëdern.

Aus einer Lösung von gleichen Molecülen Quecksilbercyanid und Quecksilberchlorid krystallisirt ein *Chlorocyanid* $HgCl,CN$ in quadratischen Prismen. Auch mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkalimetalle und vieler anderer Metalle vereinigt es sich zu krystallisirenden Verbindungen, z. B. $Hg(CN)^2 + KCl + \frac{1}{2}H^2O$ glänzende, farblose Blätter; $Hg(CN)^2 + NaJ + 2H^2O$ quadratische Prismen; $2[Hg(CN)^2] + CaCl^2 + 6H^2O$ kleine Prismen. Ebenso mit vielen sauerstoffhaltigen Salzen, z. B. $Hg(CN)^2 + 2NO^3Ag$ rhombische Krystalle.

Bleicyanid $Pb(CN)^2$. Wird aus Bleisalzlösungen durch Blausäure oder lösliche Cyanmetalle gefällt. — Weisses in Wasser und Cyankalium unlösliches Pulver.

c. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Die drei Elemente bilden mit Sauerstoff je zwei nach den Formeln M^2O und MO zusammengesetzte Oxyde. Nur beim Blei sind ausserdem noch sauerstoffreichere Oxyde bekannt.

Kupferoxydul Cu^2O. Kommt in der Natur als *Rothkupfererz* in rothen regulären Octaëdern oder körnig-krystallinischen oder dichten Massen vor. Entsteht durch Erhitzen des Chlorürs mit wasserfreiem kohlensaurem Natrium und bleibt beim Auslaugen der Masse mit Wasser als rothes Pulver zurück. Am leichtesten darstellbar durch Erwärmen einer mit Traubenzucker und überschüssiger Kalilauge versetzten Lösung von Kupfervitriol. So bereitet, bildet es ein lebhaft rothes, krystallinisches Pulver, welches sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. In Wasser unlöslich, in Ammoniak löslich. Salzsäure verwandelt es in weisses Chlorür und löst, im Ueberschuss zugesetzt, es farblos auf. Schwefelsäure löst es unter Abscheidung der Hälfte des Kupfers als schwefelsaures Salz. Ebenso wirken die meisten anderen Sauerstoff-haltigen Säuren.

Digitized by Google

Quecksilberoxydul Hg^2O. Wird durch Uebergiessen des fein zerriebenen Chlorürs mit Kalilauge oder durch Fällen einer Oxydulsalzlösung mit Kali- oder Natronlauge erhalten. — Schwarzer Niederschlag. Zersetzt sich am Licht und beim Erwärmen in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber; muss deshalb im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Säuren lösen es ohne Abscheidung von Quecksilber.

Bleioxydul Pb^2O. Bildet sich als graue Haut, wenn Blei bei niedriger Temperatur an der Luft geschmolzen wird. Wird rein erhalten durch Erhitzen von oxalsaurem Blei auf 300°. Schwarzes Pulver. Zersetzt sich beim Glühen unter Luftabschluss in Blei und Bleioxyd, beim Glühen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff in Bleioxyd. Mit Wasser befeuchtet, verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Sauerstoff-Absorption in Bleihydroxyd. Beim Uebergiessen mit Salzsäure wird es in Chlorblei und metallisches Blei zersetzt. In derselben Weise wirken andere Säuren.

Kupferoxyd CuO. Kommt natürlich vor, aber selten und nirgends in grösseren Mengen. Wird durch Glühen von Kupfer an der Luft oder im Sauerstoff oder leichter durch Glühen des salpetersauren Salzes erhalten. Entsteht auch, wenn die siedende Lösung eines Kupfersalzes mit Kali- oder Natronlauge versetzt wird. — Braunschwarzes Pulver. Feuerbeständig, bei hoher Temperatur schmelzbar. Wird von Wasser nicht verändert. In Säuren leicht löslich. Wird durch Wasserstoff, Kohle und organische Substanzen bei Glühhitze leicht reducirt und eignet sich deshalb vortrefflich als Oxydationsmittel bei organischen Analysen.

Quecksilberoxyd HgO. Bildet sich, wenn Quecksilber längere Zeit auf eine seinem Siedepunct nahe Temperatur erhitzt wird. (Mercurius praecipitatus ruber per se). Wird am leichtesten erhalten durch Auflösen von 1 Th. Quecksilber in $1\frac{1}{2}$ Th. conc. Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne, inniges Zer-

Digitized by Google

reiben des Rückstandes mit 1/2 Th. Quecksilber und Erhitzen des Gemenges, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. — Rothes krystallinisches Pulver von 11,2 spec. Gewicht. Durch Oxydation an der Luft bereitet, bildet es zuweilen gut ausgebildete rhombische Krystalle. Durch Fällung der Salzlösungen mit Kali- oder Natronlauge wird es als ein amorphes, sehr fein zertheiltes, gelbes Pulver erhalten. Bei vorsichtigem Erhitzen färbt es sich ohne Zersetzung schwarz und nimmt beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Auch am Lichte schwärzt es sich allmählich, aber in Folge einer partiellen Zersetzung in Sauerstoff und Quecksilber. Bei Glühhitze spaltet es sich vollständig in seine Elemente. In Säuren leicht löslich.

Bleioxyd (Bleiglätte, Lithargyrum, Massicot) PbO. Wird durch Erhitzen von Blei an der Luft oder von salpetersaurem oder kohlensaurem Blei erhalten und in grosser Menge bei der Gewinnung des Silbers aus Bleiglanz (s. S. 174) gewonnen. Entsteht auch, wenn eine Lösung des Hydroxyds in Kali- oder Natronlauge zum Sieden erhitzt wird. — Gelbes oder röthlich-gelbes Pulver, oder glänzende rhombische, meistens blättrige Krystalle. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt zu einer blättrig krystallinischen gelben oder gelblich rothen Masse. Absorbirt aus der Luft langsam Kohlensäure.

Bleisesquioxyd Pb^2O^3. Scheidet sich ab, wenn eine kalte Lösung von Bleihydroxyd in Natronlauge vorsichtig mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium versetzt wird. — Röthlich gelbes Pulver. Zersetzt sich bei Glühhitze in Bleioxyd und Sauerstoff. Kalte Salzsäure löst es vollständig, aber diese Lösung, welche vielleicht ein Chlorid Pb^2Cl^6 enthält, zersetzt sich rasch unter Chlorentwicklung und Abscheidung von Chlorblei. Mit Sauerstoff-haltigen Säuren liefert es dieselben Salze, wie das Oxyd, aber unter gleichzeitiger Bildung von Bleisuperoxyd.

Ein Gemenge oder eine Verbindung von Bleisesquioxyd

Digitized by Google

und Bleioxyd ist die *Mennige*, welche im Grossen durch längeres, sehr vorsichtiges Erhitzen von Bleioxyd an der Luft auf 3—400° dargestellt wird. Sie bildet ein schweres, lebhaft roth gefärbtes Pulver von nicht ganz constanter Zusammensetzung (Pb^3O^4 oder Pb^4O^5), färbt sich beim Erhitzen erst ohne Zersetzung dunkel, giebt bei höherer Temperatur Sauerstoff ab und verwandelt sich in gelbes Oxyd. Gegen Säuren verhält sie sich wie das Sesquioxyd.

Bleisuperoxyd PbO^2. Scheidet sich ab, wenn Bleisesquioxyd oder Mennige mit Salpetersäure behandelt werden. Entsteht auch, wenn eine Lösung von essigsaurem Blei (4 Th.) mit überschüssigem kohlensaurem Natrium versetzt und durch die breiartige Masse Chlorgas geleitet wird und scheidet sich am positiven Pol ab, wenn durch eine Lösung von salpetersaurem Blei ein electrischer Strom geleitet wird. — Dunkelbraunes amorphes Pulver. Zerfällt bei Glühhitze in Bleioxyd und Sauerstoff. Verwandelt sich im Schwefligsäuregase unter Erglühen in schwefelsaures Blei. Wird von Salpetersäure nicht angegriffen, von Salzsäure unter Chlorentwicklung in Chlorblei, von Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung in schwefelsaures Blei verwandelt.

Kupferhydroxyde. Das dem Oxydul entsprechende Hydroxyd $Cu^2(OH)^2$ wird erhalten, wenn eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure in überschüssige kalte Natronlauge gegossen wird. — Gelbes krystallinisches Pulver. Verwandelt sich in feuchtem Zustande an der Luft leicht in das Hydroxyd $Cu(OH)^2$.

Das dem Oxyd entsprechende Hydroxyd $Cu(OH)^2$ wird durch Zusatz von überschüssiger kalter Kali- oder Natronlauge zu der Lösung eines Kupfersalzes erhalten. — Voluminöser, blauer Niederschlag, der sich sehr leicht, besonders wenn die alkalische Flüssigkeit erhitzt wird, in Kupferoxyd und Wasser spaltet. In überschüssiger Kali- oder Natronlauge unlöslich, aber löslich darin bei Gegenwart mancher

Digitized by Google

organischer Körper (Weinsäure, Zucker etc.), in Ammoniak leicht löslich.

Quecksilberhydroxyde sind nicht bekannt.

Bleihydroxyd $Pb(OH)^2$. Wird aus einer Lösung von salpetersaurem Blei durch überschüssiges Ammoniak oder durch Kali- oder Natronlauge gefällt. Im letzteren Falle muss ein grosser Ueberschuss vermieden werden. — Weisser, voluminöser Niederschlag. Schwer rein zu erhalten, enthält fast immer basisches Salz beigemengt. In Kali- und Natronlauge löslich, in Ammoniak unlöslich. Zieht an der Luft rasch Kohlensäure an und scheint in reinem Wasser etwas löslich zu sein.

Ein anderes Hydroxyd $Pb^3O^2(OH)^2$ wird in glänzenden Octaëdern erhalten, wenn man eine verdünnte wässrige Lösung von basisch essigsaurem Blei (s. Grundriss der organ. Chemie) mit verdünntem Ammoniak mischt und in einem verschlossenen Gefäss bei 20—25° stehen lässt.

d. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

1. Den Chlorüren und Oxydulen entsprechende Salze. Oxydulsalze.

Salze, in welchen zwei unter sich verbundene Metallatome dieser Gruppe an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen der Säuren getreten sind, kennt man eigentlich nur vom Quecksilber. Vom Blei sind gar keine derartige Verbindungen und vom Kupfer nur einige wenig beständige Verbindungen des schwefligsauren Salzes SO^3Cu^2 und unterschwefligsauren Salzes $S^2O^3Cu^2$ mit schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen der Alkalimetalle bekannt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul $(NO^3)^2Hg^2 + 2H^2O$. Scheidet sich in Krystallen ab, wenn überschüssiges Quecksilber mit nicht zu concentrirter Salpetersäure in der Kälte in Berührung gelassen wird. Sobald die Menge der Krystalle nicht mehr merklich zunimmt, wird bis zur Lösung des abgeschiedenen Salzes erwärmt, filtrirt und erkalten gelassen. — Farblose, monokline, meist tafelförmige Krystalle. Löslich in

Digitized by Google

Salpetersäure-haltigem Wasser. Von reinem Wasser wird es theilweise zersetzt unter Abscheidung eines hellgelben basischen Salzes $(NO^3)^2Hg^2 + Hg^2O + H^2O$. Andere, zum Theil gut krystallisirende basische Salze entstehen, wenn man die Krystalle des neutralen Salzes mit der Mutterlauge und überschüssigem Quecksilber längere Zeit erwärmt und dann erkalten lässt (rhombische Prismen von der Zusammensetzung: $3[(NO^3)^2Hg^2] + Hg^2O + H^2O$), wenn man das neutrale Salz mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt, filtrirt und erkalten lässt oder das neutrale Salz mit der Mutterlauge, in welcher es sich gebildet hat und überschüssigem Quecksilber längere Zeit stehen lässt (glänzende, trikline Krystalle von der Zusammensetzung: $3[(NO^3)^2Hg^2] + 2Hg^2O + 2H^2O$). — Mit salpetersauren Salzen anderer Metalle vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelsalzen.

Kohlensaures Quecksilberoxydul CO^3Hg^2. Entsteht, wenn eine Lösung des salpetersauren Salzes in eine Lösung von saurem kohlensaurem Kalium gegossen wird. — Hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver. Zersetzt sich in der Wärme und am Lichte leicht.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul SO^4Hg^2. Entsteht durch gelindes Erwärmen von überschüssigem Quecksilber mit conc. Schwefelsäure als weisse krystallinische Masse. Wird aus der Lösung des salpetersauren Salzes in verdünnter Salpetersäure durch Zusatz von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen in kleinen farblosen Prismen gefällt. In Wasser sehr schwer löslich. Schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung zu einer rothbraunen Flüssigkeit und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen fast ohne Zersetzung sublimiren.

Phosphorsaures Quecksilberoxydul ist ein weisser, amorpher Niederschlag.

2. Den Chloriden und Oxyden entsprechende Salze. Oxydsalze.

Salpetersaures Kupfer $(NO^3)^2Cu$. Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in dunkelblauen Krystallen mit 3 Mol.

Digitized by Google

Krystallwasser, bei niedrigerer Temperatur in heller blauen Krystallen mit 6 Mol. Wasser. An der Luft zerfliesslich und auch in Alkohol leicht löslich. Beim Erwärmen zersetzt es sich leicht unter Verlust von Salpetersäure und Bildung grüner basischer Salze, bei Glühhitze verwandelt es sich in Kupferoxyd. Grüne, in Wasser unlösliche, basische Salze entstehen auch, wenn seine Lösung mit dem Hydroxyd digerirt oder mit ungenügenden Mengen von Kali- oder Natronlauge versetzt wird.

Salpetersaures Quecksilber $(NO^3)^2Hg$. Das neutrale Salz ist schwer in reinem und krystallisirtem Zustande zu erhalten, weil es sehr zerfliesslich ist und grosse Neigung hat in basische Salze überzugehen. Aus der sehr conc. Lösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure scheiden sich bei -15^0 tafelförmige Krystalle $(NO^3)^2Hg + 8H^2O$ ab, welche aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihrem Krystallwasser schmelzen. — Wird überschüssiges Quecksilberoxyd mit mässig starker Salpetersäure erwärmt, so scheidet die filtrirte Lösung beim Erkalten das *basische Salz* $(NO^3)^2Hg + HgO + 2H^2O$ (oder $= NO^2.O.Hg.OH + \frac{1}{2}H^2O$) in farblosen, rhombischen Krystallen ab. Das neutrale Salz sowohl, wie dieses basische werden von Wasser schon in der Kälte unter Abscheidung eines weissen pulverigen Salzes $(NO^3)^2Hg + 2HgO + H^2O$ [1]) zersetzt, welches beim Kochen mit vielem Wasser allmählich in reines Quecksilberoxyd verwandelt wird.

Salpetersaures Blei $(NO^3)^2Pb$. Krystallisirt in grossen wasserfreien regulären, meist octaëdrischen Krystallen. In reinem Wasser leicht (in ungefähr 2 Th. von gewöhnlicher Temperatur), in Salpetersäure-haltigem schwer löslich, in conc. Salpetersäure unlöslich. Schmilzt bei Rothglühhitze und zer-

---

1) $$\begin{matrix} Hg{-}O.NO^2 \\ = Hg{\overset{>O}{\underset{>O}{}}} \\ Hg{-}O.NO^2 \end{matrix} + H^2O.$$

Digitized by Google

setzt sich in Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure (s. Darstellung dieser S. 81). Die wässrige Lösung des neutralen Salzes löst bei Siedhitze Bleioxyd auf und scheidet dann beim Erkalten das *basische Salz* $NO^2.O.Pb.OH$ in farblosen, nadelförmigen Krystallen ab. Andere basische Salze werden durch Fällen der Lösung des neutralen Salzes mit Ammoniak oder der basisch-essigsauren Salze mit Salpeterlösung erhalten.

Kohlensaures Kupfer. Das *neutrale* Salz CO^3Cu ist nicht bekannt. Das *basische* Salz $CO^3Cu + Cu(OH)^2 = CO\begin{cases}O(Cu.OH)\\O(Cu.OH)\end{cases}$ kommt in der Natur als *Malachit* in prachtvoll grünen monoklinen Krystallen oder derben Massen vor; es entsteht, wenn Kupfer mit Luft und Wasser in Berührung ist und wird auch als grüner Niederschlag durch Zusatz von kohlensaurem Kalium oder -Natrium zu warmen Lösungen von Kupfersalzen erhalten. — Ein anderes basisches Salz $2(CO^3Cu) + Cu(OH)^2$ [1]) kommt in der Natur als *Kupferlasur* in prachtvoll blauen monoklinen Krystallen vor.

Wird das grüne basische Salz bei gelinder Wärme in saurem kohlensaurem Natrium oder Kalium aufgelöst oder eine Lösung des salpetersauren Salzes zu den sauren kohlensauren Alkalisalzen gesetzt, so scheiden sich allmählich Doppelsalze in Krystallen ab. Die *Natriumverbindung* $(CO^3)^2CuNa^2 + 3H^2O$ bildet hellblaue monokline Krystalle.

Kohlensaures Quecksilber. Ein rothgelbes Salz $CO^3Hg + 3HgO$ scheidet sich ab, wenn die Lösung des salpetersauren Salzes in einen grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natrium gegossen wird.

Kohlensaures Blei. Das *neutrale Salz* CO^3Pb kommt in der Natur als *Weissbleierz* in glänzenden, durchsichtigen,

---

1) $$= \begin{matrix} CO<^{O(Cu.OH)}_{O} \\ \quad\quad\;\; >Cu \\ CO<^{O}_{O(Cu.OH)} \end{matrix}$$

Digitized by Google

rhombischen Krystallen vor und entsteht als weisser krystallinischer Niederschlag, wenn eine Lösung des salpetersauren Salzes in eine Lösung von käuflichem kohlensaurem Ammonium gegossen wird. Kohlensaures Natrium und Kalium fällen aus Bleisalzlösungen weisse basische Salze, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und Concentration der Lösungen eine verschiedene ist. Ein solches basisches Salz, welches im Wesentlichen aus einer dem Malachit entsprechenden Verbindung $2(CO^3Pb) + Pb(OH)^2$ besteht, ist das *Bleiweiss*, welches im Grossen dargestellt wird durch Leiten von Kohlensäure in eine Lösung von basisch-essigsaurem Blei oder über ein mit Wasser befeuchtetes Gemenge von fein zerriebener Bleiglätte mit wenig (ungefähr 1 pC.) essigsaurem Blei; oder indem man spiralig aufgerollte Bleiplatten in Töpfen oder Kästen aufhängt, welche rohen Essig enthalten und diese längere Zeit in Mist oder Lohe eingebettet stehen lässt; oder indem man in geheizten Kammern Bleiplatten successive den Dämpfen von Essigsäure und Kohlensäure aussetzt.

Eine Verbindung von neutralem kohlensaurem Blei mit Chlorblei $CO^3Pb + PbCl^2$ kommt in der Natur als *Phosgenit* (Hornblei) in weissen oder gelblichen quadratischen Krystallen vor.

Schwefelsaures Kupfer (Kupfervitriol) $SO^4Cu + 5H^2O$. Wird im Grossen durch Rösten von Schwefelkupfer oder des bei der Kupfergewinnung erhaltenen Kupfersteins (s. S. 253), Auslaugen mit Wasser und Eindampfen zur Krystallisation gewonnen. Die ersten Krystalle sind meistens ziemlich rein, die späteren enthalten viel Eisen und müssen davon durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Salpetersäure gereinigt werden. — Grosse, blaue trikline Krystalle. In $2^1/_2$ Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $^1/_2$ Th. von 100° löslich. Verwittert an trockner Luft langsam, verliert bei 100° 4 Mol. Krystallwasser, das fünfte erst über 200°. Das wasserfreie Salz ist farblos, zieht aber mit grosser Begierde Wasser an und färbt sich wieder blau.

Digitized by Google

Wird die Lösung des Salzes mit Kupferhydroxyd oder kohlensaurem Kupfer digerirt oder mit unzureichenden Mengen von Kali- oder Natronlauge versetzt, so scheiden sich grüne basische Salze von wechselnder Zusammensetzung ab. Ein derartiges Salz $SO^4Cu + 3Cu(OH)^2$ kommt in der Natur als *Brochantit* in grünen rhombischen Krystallen vor.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle liefert der Kupfervitriol hellblaue, krystallisirende Doppelsalze, welche mit den analogen Magnesium- und Zinkdoppelsalzen (s. S. 227 und 228) isomorph sind und wie diese 6 Mol. Krystallwasser enthalten.

Aus Lösungen des Kupfervitriols, welche gleichzeitig die schwefelsauren Salze von Magnesium, Zink, Nickel oder Eisen enthalten, krystallisiren Salze, welche als Kupfervitriol anzusehen sind, in welchem ein grösserer oder geringerer Theil des Kupfers durch die anderen Metalle ersetzt ist. Bei sehr vorherrschendem Kupfergehalt der Lösung scheiden sich diese Salze, wie der Kupfervitriol, in triklinen Krystallen mit 5 Mol. Krystallwasser, im entgegengesetzten Falle aber in rhombischen oder monoklinen Krystallen mit 7 Mol. Krystallwasser ab.

Schwefelsaures Quecksilber SO^4Hg. Wird durch Erhitzen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit conc. Schwefelsäure erhalten. — Weisse, krystallinische Masse. Färbt sich beim Erhitzen ohne Zersetzung erst gelb, dann braun und wird beim Erkalten wieder weiss; zersetzt sich bei Rothglühhitze aber in Quecksilber, Sauerstoff und Schwefligsäure-Anhydrid. Beim Uebergiessen mit wenig Wasser verwandelt es sich allmählich in weisse Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser ($SO^4Hg + H^2O$), durch mehr Wasser wird es in freie Schwefelsäure und ein citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver $SO^4Hg + 2HgO$ (Turpethum minerale) zersetzt. Letzteres entsteht auch, wenn eine verdünnte heisse Lösung des salpetersauren Salzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Natrium versetzt wird.

Digitized by Google

Aus einer mit schwefelsaurem Kalium versetzten Lösung des neutralen Salzes in Schwefelsäure krystallisirt nach Zusatz von heissem Wasser beim Erkalten ein Doppelsalz $3(SO^4Hg) + SO^4K^2 + 2H^2O$ in grossen, farblosen monoklinen Krystallen.

Schwefelsaures Blei SO^4Pb. Kommt in der Natur als *Bleivitriol* in wasserfreien, rhombischen Krystallen von 6,27 spec. Gewicht, oft auch in Metamorphosen nach Bleiglanz vor. Entsteht als weisser, schwerer, krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen zu Bleisalzlösungen. In Wasser und verdünnter Schwefelsäure fast vollständig unlöslich, in conc. Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure und Salpetersäure etwas löslich. Concentrirte heisse Salzsäure verwandelt es in Chlorblei. In einer mit freiem Ammoniak versetzten Lösung von weinsaurem Ammonium ist es leicht löslich (Unterschied vom schwefelsauren Baryum) und auch in anderen Ammoniumsalzen löst es sich, besonders bei Gegenwart von freiem Ammoniak. Aus einer solchen in der Wärme bereiteten Lösung in schwefelsaurem Ammonium krystallisirt beim Erkalten das Doppelsalz $(SO^4)^2Pb(NH^4)^2$ in kleinen glänzenden Krystallen, die durch reines Wasser unter Abscheidung von schwefelsaurem Blei zersetzt werden.

Die *schwefligsauren* und *unterschwefligsauren Salze* sind wenig beständig, bilden jedoch fast sämmtlich mit den entsprechenden Salzen der Alkalimetalle beständigere, krystallisirende Doppelsalze.

Von den *unterschwefelsauren Salzen* sind nur das Kupfer- und das Bleisalz bekannt. Das *Kupfersalz* $S^2O^6Cu + 4H^2O$ wird am besten durch genaues Ausfällen des gelösten Baryumsalzes mit Kupfervitriollösung erhalten. Es bildet kleine, leicht lösliche trikline Krystalle. Das *Bleisalz* $S^2O^6Pb + 4H^2O$ wird durch Neutralisation einer kalten wässrigen Lösung von Unterschwefelsäure mit kohlensaurem Blei erhalten. Es krystallisirt leicht in grossen, gut ausgebildeten, farblosen und

Digitized by Google

durchsichtigen hexagonalen Krystallen und ist in Wasser leicht löslich.

Phosphorsaures Kupfer. Das *neutrale Salz* $(PO^4)^2Cu^3 + 3H^2O$ scheidet sich ab, wenn zu der im Ueberschuss vorhandenen Lösung eines neutralen Kupfersalzes gewöhnliches phosphorsaures Natrium gesetzt wird, oder wenn eine verdünnte Lösung von Phosphorsäure mit kohlensaurem Kupfer digerirt und die entstandene blaue Lösung auf 70° erwärmt wird. — Blaugrüner, in Wasser unlöslicher, in Säuren und Ammoniak leicht löslicher Niederschlag. — Wird umgekehrt die Kupfersalzlösung zu überschüssigem phosphorsaurem Natrium gesetzt, so scheidet sich ein ähnlich aussehender Niederschlag von *einfach-saurem Salz* PO^4HCu aus.

Mehrere basische Salze, z. B. $(PO^4)^2Cu^3 + 3Cu(OH)^2$, *Phosphatkupfererz*, undeutliche, grüne monokline Krystalle oder traubige, nierenförmige Massen — $(PO^4)^2Cu^3 + Cu(OH)^2$, *Libethenit*, dunkel olivengrüne rhombische Krystalle finden sich natürlich, besonders am Ural. Letzteres wird künstlich erhalten, wenn das neutrale Salz mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt wird.

Phosphorsaures Quecksilber ist ein schwerer, weisser, in Wasser unlöslicher, in Säuren leicht löslicher Niederschlag.

Phosphorsaures Blei. Das *neutrale Salz* $(PO^4)^2Pb^3$ entsteht als weisser, amorpher, in Wasser und Essigsäure unlöslicher, in Salpetersäure und Kalilauge leicht löslicher Niederschlag, wenn gewöhnliches phosphorsaures Natrium zu einer Lösung von überschüssigem essigsaurem Blei gesetzt wird. — Das *einfach-saure Salz* PO^4HPb wird durch freie Phosphorsäure aus der Lösung des salpetersauren Salzes als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt.

Wird gewöhnliches phosphorsaures Natrium zu einer Lösung von überschüssigem salpetersaurem Blei gesetzt, so bildet sich ein krystallinischer, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag von *phosphor-salpetersaurem Blei* $(PO^4)^2Pb^3 + (NO^3)^2Pb + 2H^2O$, welches aus Salpetersäure unverändert in sechsseiti-

Digitized by Google

gen Prismen krystallisirt, durch Kochen mit Wasser aber in seine beiden Bestandtheile zerlegt wird.

Eine ähnliche Verbindung mit Chlorblei: $3[(PO^4)^2Pb^3] + PbCl^2 + H^2O$ entsteht als krystallinischer Niederschlag, wenn eine siedende Lösung von Chlorblei in eine siedende Lösung von überschüssigem gewöhnlichem phosphorsauren Natrium gegossen wird. Dieselbe, dem Apatit (S. 201) entsprechende Verbindung kommt wasserfrei in der Natur als *Pyromorphit* (Grün-, Braun- oder Buntbleierz) in hexagonalen Krystallen vor. — Wird umgekehrt phosphorsaures Natrium zu einer Lösung von überschüssigem Chlorblei gesetzt, so entsteht ein ähnlicher Niederschlag $2[(PO^4)^2Pb^3] + PbCl^2$, der beim Erhitzen Chlorblei abgiebt und in die vorige Verbindung übergeht.

Arsensaures Kupfer. Kommt als basische Salze, die den phosphorsauren entsprechen und mit diesen isomorph sind in der Natur vor, z. B. *Strahlerz* $(AsO^4)^2Cu^3 + 3Cu(OH)^2$, *Olivenit* (Pharmakochalcit) $(AsO^4)^2Cu^3 + Cu(OH)^2$. — Einfach-saures arsensaures Natrium erzeugt in Kupfersalzlösungen einen grünlich blauen Niederschlag, der wahrscheinlich das einfach-saure Salz AsO^4HCu ist.

Arsensaures Quecksilber ist nicht genauer bekannt.

Arsensaures Blei. Das *neutrale* und das *einfach-saure* Salz werden wie die phosphorsauren Salze dargestellt und gleichen diesen vollständig. Auch kommt in der Natur eine dem Pyromorphit entsprechende Verbindung, der *Mimetesit* $3[(AsO^4)^2Pb^3] + PbCl^2$ vor.

Arsenigsaures Kupfer. Wird die Lösung eines Kupfersalzes mit einer wässrigen Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid versetzt und dann vorsichtig mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisirt, so entsteht ein schön grüner Niederschlag (Scheele'sches Grün), der wahrscheinlich nach der Formel AsO^3HCu zusammengesetzt ist. In Wasser unlöslich, leicht löslich in

Digitized by Google

Kalilauge mit blauer Farbe. Aus dieser Lösung scheidet sich allmählich Kupferoxydul ab. Auch in Ammoniak leicht, aber unter Zersetzung löslich. Die Lösung enthält Arsensäure und eine Kupferoxydulverbindung.

Arsenigsaures Quecksilber ist nicht genau untersucht.

Arsenigsaures Blei. Aus einer Lösung von essigsaurem Blei wird durch eine wässrige Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid ein weisser Niederschlag $(AsO^2)^2Pb$, durch arsenigsaures Kalium ein ähnliches Salz, wahrscheinlich AsO^3HPb gefällt. Aus einer Lösung von basisch-essigsaurem Blei wird durch eine Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid das Salz $(AsO^3)^2Pb^3$ gefällt.

Kieselsaures Kupfer $SiO^3Cu + H^2O$. Kommt als *Dioptas* in smaragdgrünen hexagonalen Krystallen und mit 2 Mol. Wasser, $SiO^3Cu + 2H^2O$ als *Kieselmalachit* in traubigen oder nierenförmigen grünen Massen vor. — Durch die kieselsauren Alkalisalze wird in Kupfersalzlösungen ein grüner, unlöslicher Niederschlag erzeugt.

Kieselsaures Quecksilber ist nicht bekannt.

Kieselsaures Blei. Bestimmte Verbindungen sind nicht bekannt. Durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure-Anhydrid mit Bleioxyd erhält man eine glasartige Masse. Manche Glasarten (Krystallglas, Flintglas), die Glasuren auf Fayence- und thönernen Geräthen bestehen aus Silicaten von Blei und den Alkalimetallen (Glas, s. S. 204).

e. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Kupfersulfür (Halbschwefelkupfer) Cu^2S. Kommt als *Kupferglanz* in dunkelbleigrauen, rhombischen Krystallen auf Lagern und Gängen im älteren Gebirge vor. Wird Kupfer in Schwefeldampf gebracht, so geräth es in lebhaftes Glühen und verwandelt sich in Sulfür. Lässt sich am leichtesten durch Zusammenschmelzen von 4 Th. Kupfer und 1 Th. Schwefel bei gelinder Wärme erhalten. Entsteht auch, wenn das Sulfid

Digitized by Google

für sich oder besser im Wasserstoffstrom stark geglüht wird. — Schwarzgraue Masse. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim langsamen Erkalten zu regulären Krystallen.

Kupfersulfid CuS. Kommt in der Natur, aber viel seltener als das Sulfür, als *Kupferindig* in dunkelblauen, hexagonalen Prismen oder in derben, tiefblauen Massen vor. Wird fein vertheiltes Kupfer mit überschüssigen Schwefelblumen innig gemengt und vorsichtig erhitzt, so bleibt es als dunkelblaues sandiges Pulver zurück. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kupfersalzlösungen wird es als ein braunschwarzes, amorphes Pulver gefällt, welches sich in feuchtem Zustande an der Luft sehr leicht oxydirt, in Schwefelnatrium und Schwefelkalium unlöslich, aber in gelbem Schwefelammonium etwas löslich ist. Beim Erhitzen unter Abschluss der Luft oder besser im Wasserstoffstrom verliert es Schwefel und geht in Sulfür über.

Aus der rothbraunen Lösung des Sulfids in gelbem, mit Schwefel gesättigtem Schwefelammonium scheiden sich bei geeigneter Concentration zinnoberrothe, nach der Formel $2CuS + (NH^4)^2S^5$ zusammengesetzte Krystalle ab.

Viele Verbindungen des Kupfers mit Schwefel und anderen Metallen finden sich in der Natur, z. B. mit Silber als *Kupfersilberglanz* $Cu^2S + Ag^2S$; mit Antimon als *Kupferantimonglanz* $(SbS^2)^2Cu^2$; mit Wismuth als *Kupferwismuthglanz* $(BiS^3)^2Cu^6$, mit Antimon und Blei im *Bournonit*; mit Arsen, Antimon und vielen anderen Metallen in den *Fahlerzen*; mit Eisen im *Kupferkies* und *Buntkupfererz* (s. Schwefeleisen).

Quecksilbersulfür Hg^2S. Wird durch Uebergiessen des sehr feinzertheilten Chlorürs mit einer Lösung von Kaliumhydrosulfid oder durch Eingiessen einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Oxydulsalz in dasselbe Reagenz erhalten. — Schwarzes, sehr unbeständiges Pulver. Zerfällt schon bei gelindem Erwärmen in Quecksilber und Quecksilbersulfid.

Quecksilbersulfid HgS. Kommt natürlich als *Zinnober* in rothen, säulenförmigen, hexagonalen Krystallen oder körnig

Digitized by Google

krystallinischen Massen vor. Wird künstlich durch Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefelblumen oder durch Fällen einer Salzlösung mit Schwefelwasserstoff als ein amorphes, schwarzes Pulver erhalten, welches bei Luftabschluss ohne Zersetzung sublimirt werden kann und dann dunkelrothe, faserig krystallinische Massen bildet. Auf nassem Wege erhält man es in rothen Krystallen durch Digestion des amorphen Sulfids mit gelbem Schwefelammonium oder am leichtesten dadurch, dass man 300 Th. Quecksilber mit 114 Th. Schwefelblumen innig zusammmenreibt, die Masse mit einer Lösung von 75 Th. Kalihydrat in 450 Th. Wasser übergiesst, unter sehr häufigem Zusammenreiben 8—12 Stunden auf 45—50^0 erwärmt und das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. — Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es unter Freiwerden von Quecksilber. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich, von Königswasser wird es leicht als Chlorid gelöst. In Schwefelkalium und Schwefelnatrium bei Gegenwart von freiem Alkali, aber nicht in Schwefelammonium löslich. Aus diesen Lösungen krystallisiren die Verbindungen: $HgS+K^2S+5H^2O$ und $HgS+Na^2S+8H^2O$ in farblosen, nadelförmigen Krystallen, die durch reines Wasser unter Abscheidung von schwarzem Sulfid zersetzt werden.

Eine Verbindung des Sulfids mit dem Chlorid, *Quecksilbersulfochlorid* $2(HgS)+HgCl^2$ entsteht anfänglich, wenn Schwefelwasserstoff in eine Quecksilberchloridlösung eingeleitet oder wenn das amorphe, schwarze Sulfid mit Quecksilberchloridlösung digerirt wird oder wenn das trockne Sulfid mit überschüssigem trocknem Chlorid in zugeschmolzenen Röhren bis zum Schmelzen erhitzt und die Masse mit Wasser ausgelaugt wird. — Weisses Pulver, auf nassem Wege dargestellt, amorph, auf trocknem krystallinisch.

Auf dieselbe Weise lassen sich Verbindungen des Sulfids mit anderen Quecksilbersalzen, z. B. $2(HgS) + HgBr^2$ (hellgelbes Pulver), $2(HgS) + HgJ^2$, $2(HgS) + HgFl^2$, $2(HgS) + (NO^3)^2Hg$, $HgS+SO^4Hg^2$ etc. darstellen.

Der officinelle Aethiops mineralis ist ein durch Zusam-

Digitized by Google

menreiben von Quecksilber mit überschüssigem Schwefel bereitetes Gemenge des Sulfids mit Schwefel.

Bleisulfid PbS. Kommt sehr verbreitet in der Natur als *Bleiglanz* (Galena) in stark glänzenden regulären Krystallen vor. Wird durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel als bleigraue krystallinische Masse, durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Schwefelwasserstoff als ein tiefschwarzer, amorpher Niederschlag erhalten. — Beim Erhitzen unter Luftabschluss unzersetzt schmelzbar, beim Glühen an der Luft wird es zu schwefelsaurem Blei oxydirt, welches sich mit dem noch unveränderten Sulfid in Blei und Schwefligsäure - Anhydrid umsetzt (s. S. 255 Gewinnung des Blei's). In fein zertheiltem Zustande in verdünnter Salzsäure löslich, in compactem darin unlöslich. Von verdünnter Salpetersäure wird es leicht gelöst, von concentrirter in schwefelsaures Blei verwandelt.

Beim Digeriren des Sulfids mit Chlorbleilösung und beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in diese entstehen gelbe oder rothe *Sulfochloride*.

Verbindungen des Blei's mit Schwefel und anderen Metallen finden sich sehr zahlreich in der Natur. Die wichtigeren sind: *Cuproplumbit* $2PbS + CuS$, *Zinkenit* $(SbS^2)^2Pb$, *Plagionit* $Sb^2S^7Pb^4$, *Jamesonit* $Sb^4S^9Pb^3$, *Federerz* $Sb^2S^5Pb^2$, *Boulangerit* $Sb^2S^6Pb^3$. *Schilfglaserz* $Sb^4S^{11}Pb^3Ag^4$, *Bournonit* $Sb^2S^6Pb^2Cu^2$, *Nadelerz* $Bi^2S^6Pb^2Cu^2$.

Die den Sulfiden entsprechenden *Selen-* und *Tellurverbindungen* der drei Elemente werden durch Zusammenschmelzen erhalten. Es sind dunkle, metallisch glänzende Massen. Die meisten kommen natürlich in regulären Krystallen oder derben Massen vor und bilden seltene Mineralien: *Selenkupfer* Cu^2Se, *Selenquecksilber* HgSe, *Selenblei* PbSe, *Selenkupferblei* und *Selenquecksilberblei*, *Tellurblei* PbTe.

Digitized by Google

f. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Stickstoffkupfer Cu^3N (oder Cu^6N^2) bildet sich, wenn Ammoniakgas anhaltend über fein zertheiltes Kupferoxyd bei 250° geleitet wird. — Dunkelgrünes Pulver. Zerfällt bei 300° in Kupfer und Stickstoff.

Stickstoffquecksilber Hg^3N^2. Wird auf dieselbe Weise mittelst frisch gefällten und bei niedriger Temperatur getrockneten Quecksilberoxyds bei 100° erhalten. — Dunkelbraunes explosives Pulver.

Ammoniak- und Amidverbindungen. Die Kupfer- und Quecksilberverbindungen haben die Eigenschaft in Berührung mit trocknem oder wässrigem Ammoniak dieses aufzunehmen und damit eigenthümliche Verbindungen zu geben, von denen die Kupferverbindungen fast sämmtlich blau, in Wasser leicht löslich sind und gut krystallisiren, während die Quecksilberverbindungen meist farblos und unlöslich sind. Die Verbindungen des Blei's besitzen diese Eigenschaft, wenn überhaupt, nur in wenig ausgeprägter Weise. Trocknes Chlorblei absorbirt trocknes Ammoniakgas, aber das Product verliert dasselbe ausserordentlich leicht wieder.

Kupferchlorür-Ammoniak (Dikupfer-Diamidochlorid) $Cu^2Cl^2 + 2NH^3 = \left(\begin{matrix}NH^3 \\ NH^3\end{matrix} Cu^2 \begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right)$. Bildet sich beim Lösen von Kupferchlorür in Ammoniak und lässt sich am leichtesten durch wärmen von Kupferspähnen mit conc. Salmiaklösung erhalten. — Farblose Rhombendodekaëder, die durch reines Wasser und auch beim Trocknen an der Luft schon etwas zersetzt werden und beim Erhitzen Ammoniak abgeben.

Kupferchlorid-Ammoniak. Das wasserfreie Chlorid absorbirt leicht Ammoniak und verwandelt sich damit in ein blaues Pulver $CuCl^2 + 6NH^3$. Aus einer mit Ammoniakgas gesättigten Lösung des Chlorids in Wasser, krystallisiren tiefblaue Octaëder $CuCl^2 + 4NH^3 + H^2O$. Beide Verbindungen

Digitized by Google

hinterlassen beim Erhitzen auf 150⁰ ein grünes Pulver $CuCl^2 + 2NH^3 \left(= {}^{NH^3}_{NH^3} Cu {}^{Cl}_{Cl}\right)$.

Salpetersaures Kupfer-Ammoniak $(NO^3)^2Cu + 4NH^3$ und **schwefelsaures Kupfer-Ammoniak** $SO^4Cu + 4NH^3 + H^2O$ krystallisiren aus den concentrirten Lösungen der Salze in Ammoniak, letzteres besonders auf Zusatz von Alkohol, in tiefblauen, rhombischen Krystallen. Das schwefelsaure Salz geht beim Erhitzen auf 150⁰ in ein grünes Pulver $SO^4\left({}^{NH^3}_{NH^3}Cu\right)$ über. — Der wasserfreie Kupfervitriol absorbirt mit grosser Begierde trocknes Ammoniakgas und bildet damit ein tiefblaues Pulver $SO^4Cu + 5NH^3$.

Kohlensaures Kupfer-Ammoniak $CO^3Cu + 2NH^3 = CO^3\left({}^{NH^3}_{NH^3}Cu\right)$ scheidet sich aus einer Lösung des gefällten basisch kohlensauren Salzes in concentrirtem kohlensauren Ammonium auf Zusatz von Alkohol in intensiv blauen, im durchfallenden Licht rothen Prismen ab, die durch Wasser zersetzt werden.

Diquecksilberamidochlorid NH^2Hg^2Cl entsteht, wenn Quecksilberchlorür mit wässrigem Ammoniak übergossen wird. — Dunkelgraues, in Wasser unlösliches Pulver. Entwickelt beim Erhitzen erst Ammoniak und Stickstoff, dann Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber.

Diquecksilberdiamidochlorid $Hg^2Cl^2 + 2NH^3 \left(= {}^{NH^3}_{NH^3} Hg^2 {}^{Cl}_{Cl}\right)$ bildet sich, wenn über Quecksilberchlorür trocknes Ammoniak geleitet wird. — Schwarzes Pulver.

Salpetersaures Diquecksilberamin (Mercurius solubilis Hahnemanni) $NO^3(NH^2Hg^2)$. Wird durch Ammoniak aus der Lösung des salpetersauren Oxydulsalzes gefällt. — Schwarzes Pulver. Schwer rein darstellbar, enthält in der Regel metallisches Quecksilber beigemengt.

Digitized by Google

Quecksilberamido-Hydroxyd (**Mercuramin**) $2HgO + NH^3 = O<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg.NH^2}{Hg.OH}$. Entsteht, wenn über Quecksilberoxyd bei niedriger Temperatur und erhöhtem Druck trocknes Ammoniakgas geleitet wird oder in Verbindung mit 1 Mol. H^2O, wenn Quecksilberoxyd mit conc. Ammoniak digerirt wird, rasch, wenn gelbes, langsam, wenn rothes Oxyd angewandt wird. — Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen explosionsartig. Verliert beim Erwärmen in einem Strom von trocknem Ammoniak auf 80^0 1 Mol. Wasser und geht in die hellbraune Imidverbindung $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg}>NH$ über, welche bei 100^0 nochmals Wasser verliert und in ein dunkelbraunes, sehr explosives Pulver N^2Hg^4O (Tetramercurammoniumoxyd) übergeht.

Quecksilberamidochlorid (unschmelzbarer, weisser Präcipitat) $(NH^2Hg)Cl$. Entsteht, wenn eine Lösung von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Ammoniak vermischt wird. — Schwerer, weisser Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen in Stickstoff, Ammoniak und Quecksilberchlorür. Wird durch Waschen mit kaltem Wasser langsam, durch siedendes Wasser rasch zersetzt in Salmiak und ein schweres, gelbes, unlösliches Pulver $Hg^2(NH^2)ClO{=}O<\genfrac{}{}{0pt}{}{HgNH^2}{HgCl}$ (Mercuraminchlorid).

Quecksilberdiamidochlorid $\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{NH^3}{NH^3}Hg\right)Cl^2$. Wird erhalten, wenn Quecksilberchloridlösung so lange zu einer siedenden Mischung von Ammoniak und Salmiaklösung getröpfelt wird, als der Niederschlag sich beim Umschütteln noch wieder löst. Beim Erkalten scheiden sich farblose Rhombendodekaëder ab. — Eine weisse schmelzbare und ohne Zersetzung flüchtige Verbindung dieses Chlorids mit Quecksilberchlorid $(NH^3)^2HgCl^2 + HgCl^2$ bildet sich bei gelindem Erwärmen von Quecksilberchlorid in trocknem Ammoniakgas.

Der sogenannte *schmelzbare weisse Präcipitat* (Mercurius praecipitatus albus), welcher durch Fällung eines Gemisches von Quecksilberchlorid- und Salmiaklösung mit kohlensaurem

Digitized by Google

Natrium als ein weisses Pulver erhalten wird, ist wahrscheinlich ein Gemenge von Quecksilberamido- und Quecksilberdiamidochlorid.

Diesen Chloriden ähnliche *Bromide* und *Jodide* entstehen auf dieselbe Weise aus Quecksilberbromid und -Jodid. Die Verbindung des Diamidojodids mit Quecksilberjodid $(NH^3)^2HgJ^2 + HgJ^2$ wird sowohl durch Einwirkung von trocknem, wie wässrigem Ammoniak auf Quecksilberjodid als ein weisses Pulver oder in gelblichen Krystallen durch Zusatz von verdünntem Ammoniak zu einer Lösung von Kalium-Quecksilberjodid erhalten.

Salpetersaures Quecksilberamin $NO^3(NH^2Hg) + H^2O$. Scheidet sich ab, wenn eine mit salpetersaurem Ammonium und überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Quecksilber einige Zeit gekocht und dann heiss filtrirt wird. — Gelbe, tafelförmige Krystalle. — Wird zu einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilber in der Kälte verdünntes Ammoniak gesetzt, so scheidet sich ein weisser pulveriger Niederschlag $(NO^3)^2(NH^3)^2Hg + 2HgO$ ab, der sich beim Kochen mit Wasser in eine dichte körnige Verbindung $NO^3NH^2Hg + HgO = O<^{Hg.NH^2}_{Hg.O.NO^2}$ (salpetersaures Mercuramin) verwandelt.

Schwefels. Quecksilberamin-Ammonium $SO^2\begin{cases}O.NH^2Hg\\O.NH^4\end{cases} + 2H^2O$. Entsteht, wenn Quecksilberoxyd so lange in eine kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ammonium eingetragen wird, bis die Flüssigkeit sich durch Ausscheidung eines weissen Salzes zu trüben beginnt, dann filtrirt und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wird. — Farblose, rhombische Krystalle, die bei 115° ihr Krystallwasser verlieren. Kaltes Wasser verwandelt es in ein weisses erdiges Pulver $2[SO^4(NH^2Hg)^2] + 3HgO$. Bei längerem Kochen mit Wasser, bis dieses keine Schwefelsäure mehr aufnimmt, geht es in ein sehr schwach gelbliches Pulver $SO^4(NH^2Hg)^2 + 2HgO$ (schwefelsaures Mercuramin) über. — Wird das Ammonium-

Digitized by Google

Doppelsalz in verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich ein weisses Pulver $SO^4(NH^2Hg)^2 + 3HgO$ ab.

Aehnliche Verbindungen entstehen beim Behandeln von kohlensaurem, phosphorsaurem und arsensaurem Ammonium mit Quecksilberoxyd.

Phosphorkupfer Cu^3P^2. Wird als schwarzer Niederschlag durch Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in eine Lösung von Kupfervitriol oder als schwarzes, glänzendes Pulver durch Ueberleiten von Phosphorwasserstoff über erhitztes Kupferchlorid oder Kupferoxyd erhalten. — Eine andere ähnliche Verbindung Cu^3P (oder Cu^6P^2) entsteht, wenn Kupferchlorür in derselben Weise behandelt, oder einfach-saures phosphorsaures Kupfer im Wasserstoffstrom stark geglüht oder wenn Kupfer mit Knochenpulver, Sand und Kohle geglüht wird oder wenn Phosphor dampfförmig über schwach glühendes dünnes Kupferblech geleitet und das Product unter einer Decke von Borax geschmolzen wird. Im letzteren Falle erhält man es als einen silberweissen politurfähigen und sehr spröden Regulus von 6,59 spec. Gewicht, der von Salzsäure kaum angegriffen, von Salpetersäure gelöst wird.

Phosphorquecksilber und **Phosphorblei** sind nicht genau bekannt. Wird Phosphorwasserstoffgas in eine Lösung von Quecksilberchlorid geleitet, so entsteht ein anfangs schwärzlicher Niederschlag, der aber rasch gelb wird und dann die Zusammensetzung Hg^3PCl^3 hat. Er zersetzt sich an feuchter Luft langsam, beim Erhitzen mit Wasser rasch unter Bildung von Quecksilber, Salzsäure und phosphoriger Säure. — Arsenwasserstoff erzeugt in der Quecksilberchloridlösung einen sehr ähnlichen, braungelben Niederschlag Hg^3AsCl^3.

Arsenkupfer Cu^3As (oder Cu^6As^2). Kommt in Chile in zinnweissen bis silberweissen spröden Massen vor.

Digitized by Google

g. Legirungen.

Durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit anderen Metallen erhält man Legirungen von jedem beliebigen Gehalt an Kupfer. Die wichtigsten sind die Legirungen mit Silber (s. S. 185), das *Messing* aus 71,5 Th. Kupfer und 28,5 Th. Zink bereitet, nahezu der Formel Cu^5Zn^2 entsprechend, das *Rothmessing* oder *Tombak* aus 84,5 Th. Kupfer und 15,5 Th. Zink, nahezu der Formel Cu^5Zn entsprechend; im Allgemeinen sind die Zink-Kupferlegirungen um so dunkler, je mehr Kupfer sie enthalten, eine Legirung aus 30 Th. Kupfer und 70 Th. Zink ist fast silberweiss. Wichtig sind ferner das *Argentan* (s. Nickel) und viele Legirungen mit Zinn und anderen Metallen (s. Zinn).

Die Legirungen des Quecksilbers heissen *Amalgame*. Viele davon sind krystallisirt zu erhalten. Mit den Alkalimetallen vereinigt sich das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter sehr heftiger Reaction zu festen, krystallinischen, silberweissen Amalgamen, nur wenn der Gehalt an Alkalimetallen ein sehr geringer (unter 3 pCt.) ist, sind sie butterweich. — Das Silber löst sich leicht in Quecksilber auf (s. Silbergewinnung S. 174) unter Bildung krystallisirender Legirungen, von denen eine nach der Formel AgHg zusammengesetzte in regulären Krystallen in der Natur vorkommt. — Die Amalgame der Alkali-Erdmetalle werden durch die electrische Zersetzung der Chloride bei Gegenwart von Quecksilber oder durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung der Chloride erhalten (s. S. 185). Sie werden durch Wasser nur langsam zersetzt. Auch mit Wismuth, Zink, Cadmium und Blei vereinigt sich das Quecksilber leicht.

Von den Legirungen des Blei's sind besonders wichtig das *Hartblei* oder *Letternmetall*, aus 4—5 Th. Blei und 1 Th. Antimon und die mit Zinn (s. Zinn).

Digitized by Google

Characteristische Reactionen und Verschiedenheiten der Kupfer-, Quecksilber- und Bleiverbindungen.

a. Gegen Reagentien.

Zink und *Eisen* scheiden alle drei Elemente aus ihren Salzlösungen in freiem Zustande ab; *schweflige Säure* und *Zinn* nur das Quecksilber.

Kali–, *Natronlauge* und *Ammoniak* fällen die Salzlösungen aller drei Metalle. Bei Abwesenheit organischer Körper ist im Ueberschuss von Kalilauge nur der in Bleilösungen, im Ueberschuss von Ammoniak nur der in Kupferlösungen entstehende löslich und zwar letzterer mit intensiv blauer Farbe.

Kohlensaures Natrium, *kohlensaures Ammonium* und *phosphorsaures Natrium* erzeugen in den Lösungen aller drei Elemente Niederschläge, von denen sich nur der in Kupferlösungen durch kohlensaures Ammonium erzeugte im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst.

Schwefelwasserstoff, die *Sulfide* und *Hydrosulfide* der *Alkalimetalle* fällen alle drei Elemente als schwarze Schwefelverbindungen aus. Von diesen löst sich nur das Schwefelkupfer in gelbem Schwefelammonium, das Schwefelquecksilber dagegen in Schwefelkalium und Schwefelnatrium etwas auf. Das Schwefelquecksilber ist ganz unlöslich in verdünnter warmer Salpetersäure, Schwefelkupfer und Schwefelblei sind leicht löslich darin.

Schwefelsäure fällt aus verdünnten sauren Lösungen nur das Blei aus.

Salzsäure fällt nur die Oxydulsalzlösungen des Quecksilbers und die nicht zu verdünnten Bleisalzlösungen.

b. Beim Erhitzen.

Nur die Kupferverbindungen färben die Flamme (blau oder grün).

Die Quecksilberverbindungen verflüchtigen sich beim Erhitzen entweder unzersetzt oder unter Abscheidung von Queck-

Digitized by Google

silber. Beim Erhitzen mit wasserfreiem kohlensauren Natrium im Röhrchen geben alle Quecksilberverbindungen und nur diese ein graues aus kleinen Metallkügelchen bestehendes Sublimat. Beim Erhitzen mit kohlensaurem Natrium auf der Kohle geben nur die Bleiverbindungen einen gelben Beschlag und es entsteht zugleich ein dehnbares Metallkorn.

Nur die Kupferverbindungen färben die Phosphorsalz- und Boraxperle und zwar in der äussern Flamme erhitzt, bläulichgrün, in der inneren Flamme oder mit etwas Zinn erhitzt, nach dem Erkalten leberbraun.

XV. Gruppe des Nickels.

Diese Gruppe wird von zwei in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlichen Elementen, *Nickel* und *Kobalt*, gebildet, die in der grossen Mehrzahl ihrer Verbindungen als *zweiwerthige* Elemente fungiren und sich eng an die Elemente der Magnesiumgruppe anschliessen, aber, besonders das Kobalt, auch einige Verbindungen bilden, in welchen das Metallatom *dreiwerthig* (oder vierwerthig s. Eisen) auftritt. Sie bilden gewissermassen den Uebergang von den Elementen der Magnesiumgruppe zu denen der Eisengruppe.

1. Nickel. Ni.

Atomgewicht 59.

Vorkommen. Gediegen nur in Meteoriten. Hauptsächlich in Verbindung mit Arsen (Kupfernickel, Arseniknickel), ferner mit Schwefel (Haarkies), mit Schwefel und Arsen (Nickelglanz), mit Schwefel und Antimon (Nickelantimonglanz). Fast immer von Kobalt begleitet.

Darstellung. Im Grossen aus Nickelmineralien, aus der Kobaltspeise (s. kieselsaures Kobalt, Smalte), aus nickelhaltigen Kiesen und als Nebenproduct bei der Kupfergewinnung. Das Verfahren ist ein sehr verschiedenes. Bei der Verarbeitung des Arsennickels und der Kobaltspeise wird meistens das Arsen durch Rösten so viel als möglich und darauf durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Na-

Digitized by Google

trium oder mit kohlensaurem Natrium und Schwefel und Auslaugen der Masse mit Wasser fast vollständig entfernt. Das zurückbleibende, mit Eisen, Kobalt, Kupfer etc. verunreinigte Nickeloxydul oder Schwefelnickel wird in der Regel auf nassem Wege von den fremden Metallen getrennt. Man löst in Säure und fällt meistens durch Digestion mit Kreide Eisen und Arsen oder durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch und Chlorkalk Arsen, Eisen und Kobalt aus, entfernt aus dem angesäuerten Filtrat Kupfer, Wismuth etc. durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, fällt aus der Lösung das Nickel mit Kalk als Hydroxyd aus und reducirt dieses mittelst Kohle oder organischer Substanzen, meistens in der Weise, dass man es mit Roggenmehl, Rübenzuckermelasse und etwas Wasser zu einem steifen Teige einstampft, daraus Würfel schneidet, diese schnell trocknet und mit Kohlenpulver in einem Tiegel zum Weissglühen erhitzt. Dabei schmilzt das Nickel nicht, schweisst aber zu einer compacten Masse zusammen, welche die Würfelform beibehält (Würfelnickel). Das so gewonnene Nickel ist nie rein, sondern enthält fast immer Kupfer, Eisen und andere Metalle.

Um in kleinerem Massstabe chemisch reines Nickel aus dem Kupfernickel oder der Kobaltspeise zu erhalten, wird 1 Th. davon in gepulvertem Zustande mit 2 Th. Salpeter und 2 Th. kohlensaurem Kalium oder mit 2 Th. Soda und $1^1/_2$ Th. Schwefel geschmolzen und die Masse mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand (Oxyde oder Sulfide von Nickel, Kobalt, Kupfer, Wismuth, Eisen) wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff alle dadurch fällbaren Metalle entfernt. Die abfiltrirte Lösung wird mit etwas Salpetersäure oder chlorsaurem Kalium gekocht, dann annähernd mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, mit essigsaurem Natrium versetzt und gekocht, wodurch alles Eisen ausgefällt wird. Das Filtrat davon wird auf ein kleines Volumen verdampft, mit salpetrigsaurem Kalium versetzt, damit 24 Stunden stehen gelassen, der alles Kobalt enthaltende gelbe Niederschlag abfiltrirt, mit

Digitized by Google

Chlorkaliumlösung ausgewaschen und aus dem Filtrat das Nickel mit kohlensaurem Natrium bei Siedhitze gefällt. Das kohlensaure Nickel wird gewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrom geglüht, oder man verwandelt es durch Digestion mit Oxalsäure in das unlösliche oxalsaure Salz und glüht dieses unter Abschluss der Luft. So wird eine schwammige Metallmasse erhalten, die unter einer Decke von Glaspulver bei sehr hoher Temperatur zum Regulus geschmolzen werden kann.

Eigenschaften. Fast silberweiss, mit einem schwach gelblichen Schein, stark glänzend, sehr hart aber dabei sehr dehnbar und politurfähig. Spec. Gewicht 8,8—9,1. Sehr schwer schmelzbar. Magnetisch wie das Eisen. Verändert sich an der Luft und im Wasser nicht. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure langsam unter Wasserstoffentwicklung, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

2. **Kobalt.** Co.

Atomgewicht 59.

Vorkommen. Wie das Nickel und fast nur in Gemeinschaft damit. Hauptsächlich in Verbindung mit Arsen (Speiskobalt) und mit Schwefel und Arsen (Glanzkobalt).

Darstellung. Zur Darstellung von reinem Kobalt aus Speis- oder Glanzkobalt verfährt man anfänglich in derselben Weise wie bei der Darstellung von Nickel (s. oben). Die Lösung, aus welcher durch Schwefelwasserstoff andere Metalle ausgefällt sind, wird dann mit Salpetersäure oder etwas chlorsaurem Kalium gekocht, siedend heiss mit kohlensaurem Natrium gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag mit heisser Oxalsäurelösung digerirt. Dadurch wird alles Eisen gelöst, Kobalt und Nickel aber in unlösliche oxalsaure Salze verwandelt. Diese werden in kaltem Wasser vertheilt und das Wasser mit Ammoniakgas gesättigt. Kobalt und Nickel werden gelöst, während Mangan, Kalk, etwas Eisen etc. ungelöst bleiben. Die filtrirte Lösung lässt man so lange an der Luft oder unter einer Glocke neben Schwefelsäure stehen, bis sich nichts mehr daraus abscheidet. Alles Nickel scheidet

Digitized by Google

sich mit sehr wenig Kobalt als blassgrünes oxalsaures Nickel-Ammonium ab. Die davon abfiltrirte purpurrothe Lösung ist nickelfrei und hinterlässt nach dem Verdunsten und Glühen des Rückstandes unter Abschluss der Luft reines metallisches Kobalt. — Oder man verdampft die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung auf ein kleines Volumen, fügt Salmiak und überschüssiges conc. Ammoniak hinzu und lässt die anfangs tiefbraune Flüssigkeit so lange an der Luft stehen, bis sie rein purpurroth geworden ist und eine mit überschüssiger conc. Salzsäure versetzte Probe sich nicht mehr blau färbt. Dann wird überschüssige concentrirte Salzsäure hinzugesetzt, zum Sieden erhitzt und verdunstet. Dabei scheidet sich fast die ganze Menge des Kobalts als ein rothes krystallinisches Pulver (Purpureokobaltchlorid) ab, welches beim Glühen im Wasserstoffstrom reines metallisches Kobalt hinterlässt.

Eigenschaften. Fast weiss mit einem schwach röthlichen Schein. Stark glänzend, sehr politurfähig und sehr dehnbar. Spec. Gewicht 8,9. Magnetisch. Noch schwerer schmelzbar als das Nickel. Verändert sich an der Luft und im Wasser in compactem Zustande nicht und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Nickel.

Verbindungen des Nickels und Kobalts.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Nickelchlorür $NiCl^2$. Wird wasserfrei durch Erhitzen von schwammigem Nickel in trocknem Chlorgas erhalten. — Glänzende, goldgelbe Blättchen. Bei hoher Temperatur im Chlorgasstrom sublimirbar. In Wasser sehr langsam mit grüner Farbe löslich. Aus wässriger Lösung krystallisirt es in kleinen, grünen monoklinen Krystallen $NiCl^2 + 6H^2O$, die beim Erhitzen unter Verlust des Krystallwassers gelb werden.

Aus einer mit Salmiak versetzten Lösung des Chlorürs krystallisirt ein Doppelsalz $NiCl^2 + NH^4Cl + 6H^2O$ in zerfliesslichen grünen Krystallen.

Kobaltchlorür $CoCl^2$. Wird wie das Nickelchlorür bereitet. Bil-

Digitized by Google

det wasserfrei kleine hellblaue Blättchen, welche sich an der Luft in Folge von Wasseraufnahme roth färben. Aus Wasser krystallisirt es in schön rothen, monoklinen Krystallen $CoCl^2+6H^2O$, die beim Erhitzen zuerst in ihrem Krystallwasser schmelzen und dann unter Verlust von Krystallwasser in Salze mit geringerem Wassergehalt übergehen. Bei 120—121° bilden sich schön blaue Krystalle $CoCl^2+2H^2O$, welche über 140° sich in blaues wasserfreies Salz verwandeln. Die röthlich gefärbte Lösung des Chlorürs in Wasser färbt sich auf Zusatz von conc. Salzsäure tiefblau, wahrscheinlich in Folge der Bildung des Salzes mit 2 Mol. Wasser; bei nachherigem Zusatz von Wasser entfärbt sie sich wieder.

Mit Salmiak liefert es, ebenso wie das Nickelchlorür, ein krystallisirendes Doppelsalz $CoCl^2+NH^4Cl+6H^2O$.

Nickelbromür $NiBr^2$ und **Kobaltbromür** $CoBr^2$ werden wie die Chlorüre dargestellt und gleichen diesen vollständig.

Nickeljodür NiJ^2. Durch Erhitzen von schwammigem Nickel im Joddampf entstehen stark glänzende, schwarze Blättchen, die sich in Wasser mit grüner Farbe lösen und daraus in zerfliesslichen Krystallen NiJ^2+6H^2O krystallisiren.

Kobaltjodür CoJ^2. Wird durch Digestion von Kobalt mit Jod und Wasser und Verdunsten der Lösung als eine dunkelgrüne, zerfliessliche Masse erhalten.

Nickelfluorür $NiFl^2$ und **Kobaltfluorür** $CoFl^2$ werden durch Auflösen der kohlensauren Salze in Flusssäure und Eindampfen erhalten. Das Kobaltsalz ist röthlich, das Nickelsalz grün. Mit den Fluoriden der Alkalimetalle bilden sie lösliche, krystallisirende Doppelsalze.

Kieselfluornickel $NiFl^2+SiFl^4+6H^2O$ und **Kieselfluorkobalt** $CoFl^2+SiFl^4+6H^2O$ sind in Wasser lösliche, hexagonale Krystalle, das Kobaltsalz ist rosenroth, das Nickelsalz grün.

Nickelcyanür $Ni(CN)^2$. Wird durch Zusatz von Blausäure zu einer Lösung von essigsaurem Nickel oder durch vorsichtigen Zusatz von Cyankalium zu der wässrigen Lösung irgend

Digitized by Google

eines Nickelsalzes gefällt. — Grünlich weisser, wasserhaltiger Niederschlag. In Wasser unlöslich. Leicht löslich in Cyankalium und anderen löslichen Cyanmetallen unter Bildung von röthlich gelben, krystallisirenden Doppelcyanüren: *Kaliumnickelcyanür* $Ni(CN)^2 + 2(KCN) + H^2O$ (leicht lösliche, monokline Prismen), *Natriumnickelcyanür* $Ni(CN)^2 + 2(NaCN) + 3H^2O$ (sechsseitige Säulen), *Baryumnickelcyanür* $Ni(CN)^2 + Ba(CN)^2 + 3H^2O$ (monokline Krystalle). Aus den Lösungen dieser Doppelsalze, die sich beim Kochen nicht verändern, wird das Nickelcyanür durch Salzsäure wieder gefällt.

Kobaltcyanür $Co(CN)^2$. Wird wie das Nickelcyanür erhalten. — Hellbrauner, wasserhaltiger Niederschlag. Löst sich in Cyankalium leicht auf; wenn man einen zu grossen Ueberschuss von Cyankalium und jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermeidet, zu einer rothen Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol ein rothes, sehr zerfliessliches Doppelsalz $Co(CN)^2 + 4(KCN)$ gefällt wird. Dieses ist sehr unbeständig und geht in wässriger Lösung sehr rasch, wenn die Luft Zutritt hat, unter Absorption von Sauerstoff, bei Luftabschluss unter Wasserstoffentwicklung in *Kaliumkobaltcyanid* (Kobalticyankalium) $Co(CN)^3 + 3(KCN)$ über, welches immer erhalten wird, wenn die Lösung des Cyanürs in überschüssigem Cyankalium verdunstet wird. Es krystallisirt aus Wasser in wasserfreien, farblosen und durchsichtigen, in Wasser leicht löslichen rhombischen Krystallen. Verdünnte Säuren bewirken in der Lösung desselben keine Fällung. Wird die conc. Lösung des Salzes mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure oder Salpetersäure und dann mit Alkohol versetzt, filtrirt und die alkoholische Lösung verdunstet, so krystallisirt *Wasserstoffkobaltcyanid* (Kobalticyanwasserstoffsäure) $Co(CN)^3 + 3(HCN)$ in zerfliesslichen, farblosen, durchsichtigen Nadeln. Durch Neutralisiren dieser Verbindung mit kohlensauren Salzen erhält man dem Kaliumsalz analoge Doppelcyanüre: *Natriumkobaltcyanid* $Co(CN)^3 + 3(NaCN) + 2H^2O$ (farblose, leicht lösliche, lange Nadeln), *Baryumkobaltcyanid* $2Co(CN)^3$

Digitized by Google

$+ 3Ba(CN)^2 + 22H^2O$ (leicht lösliche, farblose, durchsichtige Krystalle) [1].

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Nickeloxydul NiO. Kommt in der Natur, aber sehr selten, in braunschwarzen, regulären Krystallen vor und wird ebenso künstlich durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Nickel und schwefelsaurem Kalium auf sehr hohe Temperatur und zuweilen als Hüttenproduct (z. B. in den obersten Scheiben des Garkupfers s. S. 253) gewonnen. In diesem Zustande wird es von Säuren kaum angegriffen. Durch Glühen des Hydroxyds, kohlensauren oder salpetersauren Salzes wird es als ein graues, in Säuren leicht lösliches, amorphes Pulver erhalten.

Kobaltoxydul CoO. Kann wie das Nickeloxydul durch Glühen des Hydroxyds oder kohlensauren Salzes erhalten werden, jedoch muss dabei die Luft vollständig abgehalten werden. — Olivengrünes, in Säuren leicht lösliches Pulver.

Nickelhydroxydul $Ni(OH)^2$. Wird durch Zusatz von überschüssiger Kali- oder Natronlauge zu einer Nickelsalzlösung, Auswaschen des Niederschlags mit siedendem Wasser und Trocknen erhalten. — Grünes Pulver. In Säuren leicht löslich, in Kali- und Natronlauge unlöslich, in Ammoniak leicht mit blauer Farbe löslich.

Kobalthydroxydul $Co(OH)^2$. Wird aus siedenden Kobaltsalzlösungen durch Kali- oder Natronlauge als rosenrother, an der Luft bald missfarbig werdender Niederschlag gefällt. Unlöslich in Kali- und Natronlauge, leicht löslich in Ammoniak mit brauner Farbe. Aus kalten Kobaltsalzlösungen fällen Kali- und Natronlauge blaue basische Salze.

---

1) Alle diese Verbindungen verhalten sich fast in jeder Hinsicht wie die analog zusammengesetzten Eisenverbindungen (s. Kaliumeisencyanid).



Nickelsesquioxyd Ni^2O^3. Wird durch sehr vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Nickel erhalten. — Schwarzes Pulver.

Ein diesem Oxyd entsprechendes *Hydroxyd* $Ni(OH)^3$ entsteht, wenn Nickelhydroxydul in Wasser, oder besser in Kalilauge oder einer Lösung von kohlensaurem Natrium suspendirt, mit Chlor behandelt wird, oder wenn eine Nickelsalzlösung mit einer alkalischen Lösung von unterchlorigsauren Salzen versetzt wird. Dieselbe Verbindung in unreinem Zustande scheint auch bei der electrischen Zersetzung einer Nickelsalzlösung unter Anwendung von Platindrähten als Electroden bei grosser Stromdichtigkeit am positiven Pol aufzutreten. — Schwarzbrauner, amorpher Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen in Nickeloxydul, Sauerstoff und Wasser. Wird von Salzsäure schon in der Kälte unter Entwicklung von Chlor als Nickelchlorür, von Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung, von Ammoniak unter Stickgasentwicklung gelöst.

Kobaltsesquioxyd Co^2O^3 und das demselben entsprechende *Hydroxyd* $Co(OH)^3$ werden wie die Nickelverbindungen erhalten und gleichen diesen sehr, nur sind sie etwas beständiger. Das Hydroxyd entwickelt beim Auflösen in kalter verdünnter Salzsäure nur sehr wenig Chlor. In der Lösung ist wahrscheinlich ein Chlorid $CoCl^3$ enthalten, welches aber beim Erwärmen oder Verdunsten der Lösung in Kobaltchlorür und freies Chlor zerfällt. Bei schwacher Glühhitze geht das Hydroxyd in ein schwarzes Oxyd Co^3O^4, bei hoher Temperatur in Kobaltoxydul über.

c. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

Vom Nickel sind nur Salze bekannt, welche dem Oxydul entsprechen und den Magnesium- und Zinksalzen analog zusammengesetzt sind, vom Kobalt kennt man auch einige wenige dem Sesquioxyd entsprechende Salze.

Salpetersaures Nickel $(NO^3)^2Ni + 6H^2O$. Krystallisirt aus der Lösung von Nickel, Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickel

Digitized by Google

in Salpetersäure in schön grünen monoklinen Säulen. In Wasser sehr leicht löslich. An feuchter Luft zerfliesslich.

Salpetersaures Kobalt $(NO^3)^2Co + 6H^2O$. Rothe, sehr leicht lösliche, an feuchter Luft zerfliessliche monokline Säulen.

Salpetrigsaures Nickel $(NO^2)^2Ni$. Wird durch Wechselzersetzung von salpetrigsaurem Baryum (S. 194) und schwefelsaurem Nickel und vorsichtiges Verdunsten des Filtrats erhalten. — Rothgelbe, luftbeständige Krystalle. In Wasser leicht mit grüner Farbe löslich. Lässt sich trocken ohne Zersetzung auf 100° erhitzen, in wässriger Lösung aber wird es schon bei 80° unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt.

Verbindet sich mit anderen salpetrigsauren Salzen zu Doppelsalzen, die aus den gemischten Lösungen krystallisiren. Das *Kaliumsalz* $(NO^2)^2Ni + 4NO^2K$ bildet in Wasser leicht lösliche, rothbraune Octaëder. Das *Baryumsalz* $(NO^2)^2Ni + 2(NO^2)^2Ba$ ist ein hellrothes, in Wasser mit grüner Farbe lösliches Pulver.

Fügt man zu einer Nickelsalzlösung, welche Baryum-, Strontium- oder Calciumsalze enthält, salpetrigsaures Kalium, so scheiden sich Salze mit drei verschiedenen Metallen von der Zusammensetzung: $(NO^2)^6Ni,Ba,K^2$ — $(NO^2)^6Ni,Sr,K^2$ und $(NO^2)^6Ni,Ca,K^2$ in gelben oder röthlich gelben Octaëdern ab, die in Wasser sehr schwer löslich sind und beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Stickoxyd und Abscheidung eines grünen Niederschlages theilweise zersetzt werden.

Salpetrigsaures Kobalt $(NO^2)^2Co$. Sehr unbeständig und in re inemZustande unbekannt. — Wird die neutrale wässrige Lösung eines Kobaltsalzes mit überschüssigem salpetrigsaurem Kalium versetzt, so scheidet sich allmählich ein gelbes, aus Würfeln bestehendes Krystallpulver $(NO^2)^2Co + 2NO^2K + H^2O$ ab, welches in kaltem Wasser schwer löslich, in siedendem mit rother Farbe löslich ist. Sind in der Lösung gleichzeitig

Digitized by Google

Baryum-, Strontium- oder Calciumsalze enthalten, so entstehen schwarzgrüne, krystallinische Niederschläge, die analoge Zusammensetzung haben, wie die in Nickelsalzlösungen unter denselben Verhältnissen gebildeten gelben Niederschläge.

Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Kobaltlösung scheidet sich auf Zusatz von salpetrigsaurem Kalium unter Freiwerden von Stickoxyd alles Kobalt als ein schweres, gelbes, krystallinisches Doppelsalz (*Fischer's Salz*) $(NO^2)^3Co + 3NO^2K$[1]) mit je nach der Concentration der Lösung wechselndem Krystallwassergehalt ab. Es ist in reinem Wasser, besonders in heissem etwas löslich, in Lösungen von Chlorkalium oder essigsaurem Kalium, denen etwas salpetrigsaures Kalium hinzugesetzt ist, aber vollständig unlöslich. Beim Kochen mit Salzsäure löst es sich unter Bildung von Kobaltchlorür und Chlorkalium.

In Nickelsalzlösungen entsteht unter denselben Verhältnissen keine Fällung.

Kohlensaures Nickel $CO^3Ni + 6H^2O$. Scheidet sich ab, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Nickel in eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von saurem kohlensaurem Natrium giesst und die Mischung in einem verschlossenen Gefäss bei Winterkälte stehen lässt. — Mikroskopische Rhomboëder oder Prismen, die sich bei wenig höherer Temperatur unter Kohlensäure-Entwicklung zersetzen. — Die neutralen kohlensauren Salze der Alkalimetalle erzeugen in Nickelsalzlösungen einen apfelgrünen Niederschlag, der ein basisches Salz oder ein Gemenge eines solchen mit Nickelhydroxyd ist und um so mehr von dem letzteren enthält, je höher die Temperatur bei der Fällung war. Der Niederschlag ist unlöslich in überschüssigem kohlensaurem Kalium und Natrium, aber mit blauer Farbe löslich in kohlensaurem Ammonium.

---

1) Dem Kaliumkobaltcyanid (S. 294) entsprechend zusammengesetzt.



Kohlensaures Kobalt $CO^3Co + 6H^2O$. Wird wie das Nickelsalz bereitet. — Kleine, blassrothe Prismen. Kohlensaure Alkalien bewirken in Kobaltsalzlösungen einen rosenrothen Niederschlag, der sich vollständig wie der in Nickellösungen entstehende verhält. — Krystallinische Doppelsalze des neutralen Salzes mit kohlensaurem Kalium oder Natrium $(CO^3)^2CoK^2 + 4H^2O$ — $(CO^3)^2CoNa^2 + 4H^2O$ und $+ 10H^2O$ entstehen, wenn man die Lösung eines Kobaltsalzes in Lösungen von überschüssigem saurem kohlensauren Alkali eingiesst und die dunkelvioletten Lösungen stehen lässt.

Schwefelsaures Nickel SO^4Ni. Krystallisirt aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in dunkelgrünen rhombischen Krystallen mit 7 Mol. Krystallwasser (isomorph mit schwefelsaurem Magnesium, Zink etc.); aus warmen (30—40°) oder freie Schwefelsäure enthaltenden Lösungen in grünen quadratischen Krystallen mit 6 Mol. Krystallwasser; aus Lösungen, die über 50° warm sind, ebenfalls mit 6 Mol. Krystallwasser aber in monoklinen Krystallen. In Wasser leicht löslich. 100 Th. der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung enthalten 37—38 Th. wasserfreies Salz.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle giebt das schwefelsaure Nickel hellgrüne krystallisirende Doppelsalze, welche vollständig analog den Magnesium- und Zinksalzen (S. 227 und 228) sind und wie diese monokline Krystalle mit 6 Mol. Krystallwasser bilden.

Schwefelsaures Kobalt SO^4Co. Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in dunkelrothen monoklinen Krystallen mit 7 Mol. Krystallwasser, aus warmen Lösungen gleichfalls in monoklinen Krystallen aber mit nur 6 Mol. Wasser. Wird die conc. wässrige Lösung in conc. Schwefelsäure gegossen, so scheidet sich ein Salz $SO^4Co + 2H^2O$ als pfirsichblüthrother Niederschlag ab. Leicht löslich in Wasser. 100 Th. der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung enthalten 30—35 Th. wasserfreies Salz. — Giebt mit den schwefel-

Digitized by Google

sauren Salzen der Alkalimetalle den Nickelsalzen vollständig analoge Verbindungen.

Die *schwefligsauren Salze* erhält man durch Einleiten von Schwefligsäure-Anhydrid in Wasser, welches die Hydroxyde oder basisch-kohlensauren Salze suspendirt enthält. Das *Nickelsalz* $SO^3Ni + 6H^2O$ krystallisirt bei langsamem Verdunsten in Tetraëdern, die in Wasser unlöslich, in wässriger schwefliger Säure löslich sind. Das *Kobaltsalz* $SO^3Co + 3H^2O$ oder $+ 5H^2O$ bildet kleine rothe Krystalle. Durch die neutralen schwefligsauren Salze der Alkalimetalle werden aus Kobaltsalzlösungen beim Erwärmen blassrothe krystallinische Doppelsalze $[(SO^3)^2CoK^2]$ gefällt. — Wird das Hydroxyd $Co(OH)^3$ längere Zeit mit einer mehrmals erneuerten, concentrirten, neutralen oder schwach alkalischen Lösung von schwefligsaurem Kalium erhitzt, so entsteht ein amorphes, gelbbraunes, beim Trocknen sich zersetzendes Doppelsalz $(SO^3)^2CoK$, welches mit Natronlauge behandelt, wieder das schwarze Hydroxyd liefert.

Phosphorsaures Nickel. Das *neutrale* Salz $(PO^4)^2Ni^3$ wird aus Nickelsalzlösungen durch gewöhnliches phosphorsaures Natrium als ein hellgrüner, wasserhaltiger Niederschlag gefällt, der beim Erhitzen das Wasser verliert und gelb wird. In Ammoniak und Säuren leicht löslich.

Phosphorsaures Kobalt. Das *neutrale* Salz $(PO^4)^2Co^3$ wird wie das Nickelsalz als hellrother, wasserhaltiger, in Ammoniak und Säuren leicht löslicher Niederschlag erhalten. — Das *einfach-saure* Salz $PO^4HCo + 2^1/_2H^2O$ entsteht allmählich, wenn man den Niederschlag von neutralem Salz in 2 Hälften theilt, die eine in möglichst wenig Salzsäure löst und diese Lösung auf die andere Hälfte giesst. — Violette, dünne Krystallblätter.

Digitized by Google

Arsensaures Nickel $(AsO^4)^2Ni^3 + 8H^2O$. Kommt in der Natur als *Nickelblüthe* in apfelgrünen, haarförmigen Krystallen oder flockigen Efflorescenzen vor. Entsteht als grüner Niederschlag beim Zusatz von arsensaurem Natrium zu Nickelsalzlösungen.

Arsensaures Kobalt $(AsO^4)^2Co^3 + 8H^2O$. Kommt als *Kobaltblüthe* in pfirsichblüthrothen, nadel- oder haarförmigen Krystallen oder als erdiger Ueberzug, zuweilen auch in nierenförmigen Massen vor. Durch Fällung erhalten, bildet es einen rothen Niederschlag.

Borsaures Nickel wird als grüner, **borsaures Kobalt** als rother Niederschlag durch Zusatz von Boraxlösung zu den Salzlösungen erhalten. Beide schmelzen beim Erhitzen leicht zu einem klaren Glase, von denen das erstere grün, das letztere schön blau ist.

Kieselsaures Kobalt. Entsteht als blauer wasserhaltiger Niederschlag, wenn Kobaltsalzlösungen mit Lösungen der kieselsauren Alkalisalze versetzt werden. Wird den Glasflüssen (S. 204) Kobaltoxyd zugesetzt, so entsteht ein sehr schön blau gefärbtes Glas, welches gemahlen unter dem Namen *Smalte* als blaue Farbe in den Handel gebracht wird. In den Blaufarbewerken wird unvollständig gerösteter Speis- oder Glanzkobalt (*Safflor* oder *Zaffer* genannt) mit Quarz und rohem kohlensaurem Kalium geschmolzen. Dabei wird das Kobalt fast vollständig von der Kieselsäure aufgenommen, während die dasselbe begleitenden Metalle Nickel, Kupfer, Wismuth, Arsen etc. sich unten im Tiegel als geschmolzener Regulus, *Kobaltspeise*, ansammeln. Das Färbende der Smalte ist ein Kalium-Kobalt-Silicat, sie enthält durchschnittlich 60 bis 70 pCt. Kieselsäure und 6—7 pCt. Kobalt.

Auch durch Erhitzen von Kobaltsalzen mit Thonerde entsteht eine sehr schön blaue Farbe, *Thenard's Blau* oder *Kobaltultramarin*, die im Grossen durch Fällen einer gemischten Lösung von Kobaltchlorür und Alaun mit kohlensaurem Na-

Digitized by Google

trium und Glühen des Niederschlages dargestellt wird. — Durch Erhitzen von Kobaltsalzen mit Zinkoxyd (im Grossen durch Ausfällen gemischter Lösungen von Zinkvitriol und schwefelsaurem Kobalt mit kohlensaurem Natrium, Trocknen und Glühen des Niederschlages) wird eine sehr schön grüne Farbe, *grüner Zinnober* oder *Rinmann's Grün* erhalten.

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefelnickel NiS. Kommt natürlich, als *Haarkies*, in messinggelben, spröden, haarförmigen hexagonalen Krystallen vor. Wird durch Zusammenschmelzen von Nickel und Schwefel als eine gelblich graue, metallglänzende Masse, durch Zusatz von löslichen Sulfiden zu Nickelsalzlösungen als ein tief schwarzer Niederschlag erhalten. Wird zur Fällung überschüssiges gelbes Ammoniumhydrosulfid angewandt, so bleibt ein Theil des Schwefelnickels darin mit tief braunschwarzer Farbe gelöst. Das natürliche und in der Hitze dargestellte ist in verdünnter Salzsäure ganz unlöslich, das durch Fällung bereitete etwas löslich. In Salpetersäure leicht löslich.

Durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Nickel mit kohlensaurem Natrium und überschüssigem Schwefel und Auslaugen der Masse mit Wasser wird ein dunkel eisengraues Pulver erhalten, welches aus einer schwefelreicheren Verbindung, wahrscheinlich NiS^2, besteht.

Schwefelkobalt CoS. Durch Zusammenschmelzen von Kobalt und Schwefel erhalten, bildet es eine gelblich graue, metallisch glänzende, krystallinische Masse; durch Schmelzen von wasserfreiem schwefelsauren Kobalt mit Schwefelbaryum und viel Kochsalz wird es in dünnen, langen, lebhaft glänzenden Nadeln von stahlgrauer, ins Broncegelbe spielender Farbe erhalten; durch Fällung bereitet, bildet es ein schwarzes Pulver. Verhält sich gegen Säuren wie das Schwefelnickel.

Eine schwefelreichere Verbindung Co^3S^4 kommt in der Natur als *Kobaltkies* in stahlgrauen regulären Octaëdern krystallisirt vor. Eine andere Verbindung Co^2S^3 bildet sich bei ge-

Digitized by Google

lindem Erwärmen des schwarzen Hydroxyds $Co(OH)^3$ in Schwefelwasserstoffgas. Ein *Disulfid* CoS^2 wird wie die entsprechende Nickelverbindung als schwarzes, glanzloses Pulver erhalten.

Selennickel NiSe und **Selenkobalt** CoSe entstehen, wenn die Metalle im Selendampf erhitzt werden und bilden goldgelbe krystallinische Massen.

e. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Ammoniak- und Amid-Verbindungen. Die meisten wasserfreien Nickel- und Kobaltsalze absorbiren trocknes Ammoniakgas mit grosser Begierde und bilden damit eigenthümliche Verbindungen. Aehnliche, zum Theil sehr gut krystallisirende Salze scheiden sich aus den Lösungen der Nickel- und Kobaltsalze in concentrirtem wässrigem Ammoniak ab. Die Lösungen der Nickelsalze in Ammoniak verändern sich an der Luft und beim Behandeln mit Oxydationsmitteln nicht, die der Kobaltsalze aber absorbiren Sauerstoff und es entstehen neue, schön gefärbte Verbindungen, die als Salze eigenthümlicher, complicirt zusammengesetzter, Kobalt und die Elemente des Ammoniaks enthaltender Basen angesehen werden können.

Nickelchlorür-Ammoniak $NiCl^2 + 6NH^3$ und **Kobaltchlorür-Ammoniak** $CoCl^2 + 6NH^3$ entstehen, wenn über die wasserfreien Chlorüre trocknes Ammoniakgas geleitet wird. Ersteres ist ein weisses, in Wasser mit blauer Farbe lösliches, letzteres ein blass rosenrothes, bei gelindem Erwärmen ohne Ammoniakverlust sich dunkelblau färbendes Pulver. Die Kobaltverbindung kann auch mit 1 Mol. Wasser in hellrothen Octaëdern krystallisirt erhalten werden, wenn man zu der conc. Lösung des Chlorürs überschüssiges conc. Ammoniak setzt.

Die *Bromüre* und *Jodüre* absorbiren ebenfalls 6 Mol. Ammoniak und bilden damit ähnliche Verbindungen.

Salpetersaures Nickel-Ammoniak $(NO^3)^2Ni + 4NH^3 + H^2O$. Krystallisirt, wenn eine conc. heisse Lösung von salpetersaurem Nickel mit überschüssigem conc. Ammoniak versetzt wird,

Digitized by Google

beim Erkalten in grossen blauen Octaëdern, die an der Luft Ammoniak verlieren.

Salpetersaures Kobalt-Ammoniak $(NO^3)^2Co + 6NH^3 + 2H^2O$. Wird wie die Nickelverbindung erhalten. — Rosenrothe, würfelförmige Krystalle, die sich in feuchtem Zustande an der Luft rasch verändern und von reinem Wasser unter Abscheidung von basisch-salpetersaurem Kobalt zersetzt werden.

Schwefelsaures Nickel-Ammoniak. Wasserfreies schwefelsaures Nickel absorbirt unter Freiwerden von Wärme 6 Mol. Ammoniakgas und verwandelt sich in ein blassviolettes Pulver $SO^4Ni + 6NH^3$. — Eine andere Verbindung $SO^4Ni + 4NH^3 + 2H^2O$ krystallisirt aus der mit überschüssigem conc. Ammoniak versetzten Lösung des Salzes in dunkelblauen Säulen.

Schwefelsaures Kobalt-Ammoniak. Wasserfreies schwefelsaures Kobalt absorbirt wie das Nickelsalz 6 Mol. Ammoniakgas und verwandelt sich in ein röthlich weisses Pulver.

Purpureokobaltchlorid (Kobaltpentaminchlorid) $Co(NH^3)^5Cl^3$. Wird erhalten, wenn man eine Lösung von Kobaltchlorür in concentrirtem Ammoniak, die man vortheilhaft noch mit Salmiak versetzt hat, so lange an der Luft stehen lässt, bis die braune Farbe in Roth übergegangen ist, dann überschüssige conc. Salzsäure hinzusetzt und kocht. Das sich abscheidende rothe Pulver wird aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Rascher erhält man es, wenn man Kobaltchlorür (5 Th. aus Wasser krystallisirtes Salz) und Salmiak (5 Th.) in Wasser (100 Th.) auflöst, die kalte Lösung mit conc. Ammoniak (22 Th.) mischt, Chlorkalk (2 Th.) hinzufügt, das Gemisch 24 Stunden an der Luft stehen lässt und dann mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure kocht. — Kleine violett- oder purpurrothe quadratische Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch siedendes Wasser zersetzt, löst sich aber unverändert darin bei Gegenwart von freier Salzsäure. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich unter Zurücklassung von Kobaltchlorür, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom hinterlässt es reines metallisches Kobalt.

Digitized by Google

Wird die an der Luft roth gewordene ammoniakalische Lösung, anstatt mit Salzsäure gekocht, vorsichtig unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit conc. Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein ziegelrother Niederschlag $Co(NH^3)^5Cl^3 + H^2O$ (*Roseokobaltchlorid*) ab, der sich in kaltem Wasser mit dunkelrother Farbe löst, beim Erhitzen der mit etwas Salzsäure versetzten Lösung und beim Aufbewahren aber in das violette, wasserfreie Purpureokobaltchlorid übergeht.

Auf dieselbe Weise erhält man bei Anwendung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kobalt und nachherigem Ausfällen mit den entsprechenden Säuren: das *schwefelsaure Salz* $(SO^4)^3[Co(NH^3)^5]^2 + 5H^2O$ in kirschrothen, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in siedendem wenig löslichen quadratischen Krystallen und das *salpetersaure Salz* $(NO^3)^3\,Co(NH^3)^5 + H^2O$ in rothen, auch in kaltem Wasser leicht löslichen monoklinen Krystallen. Das letztere Salz wird aus seiner wässrigen Lösung durch Kochen mit Salpetersäure wasserfrei gefällt, als ein violettrother, krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der sich in verdünntem Ammoniak leicht löst und daraus beim freiwilligen Verdunsten sich in wasserfreien rothen quadratischen Krystallen abscheidet, die beim Erhitzen explodiren.

Luteokobaltchlorid (Kobalthexaminchlorid) $Co(NH^3)^6Cl^3$. Entsteht in kleiner Menge immer zugleich mit dem Purpureokobaltchlorid; in grösserer Menge, wenn man ein Gemisch von wenig Kobaltchlorür (1 Th.) mit viel Salmiak (6—7 Th.) und sehr conc. Ammoniak mehrere Wochen an der Luft stehen lässt und dann mit conc. Salzsäure fällt. Um es rein darzustellen, wird am besten ein Gemenge von 1 Th. Kobaltchlorür, 1 Th. Salmiak und 1 Th. übermangansaurem Kalium mit 6 Th. conc. Ammoniak in einem verschlossenen Gefäss 20 Stunden auf 70° erhitzt, dann die orangegelbe Flüssigkeit und die Lösung der (neben Mangan- und Kobaltoxyden) ausgeschiedenen Krystalle in heissem, Salzsäure-haltigem Wasser mit conc. Salzsäure vermischt. — Braungelbe rhombische Krystalle. In kaltem Wasser wenig, in siedendem leicht

Digitized by Google

löslich. Lässt sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren.

Das entsprechende *salpetersaure Salz* $(NO^3)^3Co(NH^3)^6$ bildet orangefarbige quadratische Blättchen, das *schwefelsaure Salz* $(SO^4)^3[Co(NH^3)^6]^2 + 5H^2O$ weingelbe rhombische Krystalle.

Die freien Basen, welche den Kobaltpentamin- und Kobalthexaminsalzen zu Grunde liegen, erhält man in wässriger Lösung, wenn man die Chloride mit Wasser und Silberoxyd oder die schwefelsauren Salze mit Barythydrat behandelt. Die Lösungen derselben sind wie die Salze violett oder gelb gefärbt, reagiren stark alkalisch und ziehen aus der Luft Kohlensäure an. Aus ihnen lassen sich die Basen nicht isoliren, weil sie beim Verdunsten der Lösung Zersetzung erleiden.

Xanthokobaltsalze. Das *salpetersaure Salz* (salpetrig-salpetersaures Roseokobalt) $(NO^3)^2NO^2.Co(NH^3)^5$ entsteht, wenn salpetrige Säure oder Untersalpetersäure in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kobalt oder salpetersaurem Purpureokobalt eingeleitet wird. Die Lösung färbt sich orangeroth und scheidet hell braungelbe quadratische Prismen ab. — Das *schwefelsaure Salz* $SO^4.NO^2.Co(NH^3)^5$ wird auf dieselbe Weise erhalten und krystallisirt in braungelben, dünnen, rhombischen Platten. — Das *Chlorid* $NO^2.Co(NH^3)^5Cl^2$ ist nicht direct darstellbar, wird aber durch Wechselzersetzung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbaryum und Verdampfen des mit Essigsäure angesäuerten Filtrats bei gelinder Wärme in braungelben, irisirenden Krystallen erhalten.

Alle diese Xanthokobaltsalze gehen beim Erwärmen mit Säuren unter Entwicklung von Stickoxyd in Kobaltpentaminsalze (Purpureo- oder Roseokobaltsalze) über.

Phosphornickel und **Phosphorkobalt** entstehen als spröde, graue, metallglänzende Massen, wenn die Metalle mit Phosphor in der Hitze zusammengebracht oder die phosphorsauren Salze im Wasserstoffstrom zum Weissglühen erhitzt werden.

Arsennickel. Kommt natürlich vor als *Arseniknickel* (Weiss-

Digitized by Google

nickelerz) $NiAs^2$ in zinnweissen, regulären Krystallen oder derben Massen und als *Kupfernickel* (Rothnickelkies) NiAs in hell kupferrothen, undeutlichen hexagonalen Krystallen oder derben Massen. Die erstere Verbindung geht beim Erhitzen unter Verlust von Arsen in die letztere über. In beiden Mineralien ist in der Regel ein Theil des Nickels durch Kobalt und im Kupfernickel oft ein Theil des Arsens durch Antimon ersetzt. — Leicht durch Zusammenschmelzen von Nickel und Arsen darstellbar.

Arsenkobalt. Kommt ebenfalls natürlich vor als *Speiskobalt* $CoAs^2$ und als *Hartkobalterz* (Tesseralkies) $CoAs^3$. Beide Mineralien bilden zinnweisse oder graue reguläre Krystalle oder derbe Massen. In ihnen ist in der Regel ein Theil des Kobalts durch Nickel oder Eisen, im Speiskobalt zuweilen ein Theil des Arsens durch Wismuth (Wismuthkobaltkies) ersetzt.

Antimonnickel NiSb. Kommt natürlich in hell kupferrothen, hexagonalen Tafeln vor.

Nickelsulfarsenit (Nickelglanz, Nickelarsenkies) NiAsS, **Kobaltsulfarsenit** (Kobaltglanz) CoAsS und **Nickelsulfantimonit** (Antimonnickelglanz, Nickelantimonkies) NiSbS kommen in der Natur in stahlgrauen oder weissen regulären Krystallen oder derben, körnigen Massen vor.

e. Legirungen.

Die wichtigste Legirung des Nickels ist das *Argentan* oder *Neusilber*, welches durch Zusammenschmelzen von 8 Th. Kupfer, $3^1/_2$ Th. Zink und 2, 3 oder 4 Th. N ckel bereitet wird. Es gleicht in seiner Farbe dem Silber, ist sehr hart, um so härter, je grösser der Nickelgehalt ist, sehr zähe und ausgezeichnet politurfähig. Eine Legirung von Kupfer, Zink, Nickel und Silber, *Billon* genannt, wird in der Schweiz zur Herstellung der Scheidemünze (20, 10 und 5 Centimesstücke) benutzt. — Eine Legirung von Nickel und Eisen bildet das *Meteoreisen* (s. Eisen).




Digitized by Google

Characteristische Reactionen und Verschiedenheiten der Nickel- und Kobaltverbindungen.

Die Nickelsalze sind fast sämmtlich grün, die Kobaltsalze roth, in wasserfreiem Zustande blau. Dieselbe Verschiedenheit in der Farbe zeigen ihre Lösungen.

Kali- und *Natronlauge, kohlensaures Kalium* und *-Natrium* fällen die Salzlösungen beider Metalle vollständig und die Niederschläge sind im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich.

Ammoniak und *kohlensaures Ammonium* fällen die Lösungen gleichfalls, aber die Niederschläge lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auf, die Nickelverbindungen mit blauer, die Kobaltverbindungen mit brauner (bei Anwendung von kohlensaurem Ammonium mit violettrother) Farbe.

Schwefelwasserstoff erzeugt bei Gegenwart von freien Säuren keine Fällung, nur aus essigsaurer Lösung werden beide Metalle dadurch als schwarze Sulfide gefällt.

Sulfide und *Hydrosulfide der Alkalimetalle* fällen aus den Lösungen beider schwarze, in verdünnter Salzsäure wenig lösliche Sulfide. Von diesen ist das Schwefelnickel in überschüssigem gelbem Schwefelammonium etwas mit tief braunschwarzer Farbe löslich.

Salpetrigsaures Kalium fällt aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung nur das Kobalt als gelben Niederschlag (s. S. 298).

Cyankalium bewirkt in den Lösungen beider Metalle Niederschläge, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösen. Aus dieser Lösung wird nach dem Erwärmen durch Zusatz von verdünnter Salzsäure nur das Nickel als Cyanür und durch Zusatz von unterchlorigsaurem Natrium und Kochen ebenfalls nur das Nickel als schwarzes Hydroxyd gefällt.

Kohlensaures Baryum fällt aus den mit Chlorgas gesättigten, schwach salzsauren Lösungen der beiden Chlorüre beim Schütteln in der Kälte nur das Kobalt als schwarzes Hydroxyd aus.

Mit schmelzendem Phosphorsalz oder Borax geben die

Digitized by Google

Nickelverbindungen eine in der Hitze dunkelrothe, nach dem Erkalten blassgrüne, die Kobaltverbindungen eine sehr schön blaue Perle.

XVI. Gruppe des Eisens.

Diese Gruppe wird von den vier Elementen: *Eisen*, *Mangan*, *Aluminium* und *Chrom* gebildet. Sie sind, mit Ausnahme des Aluminiums, in vielen ihrer Verbindungen *zweiwerthig*, in anderen, den sogenannten Oxydverbindungen, fungiren sie als *dreiwerthige* oder als *vierwerthige* Elemente [1]).

1. Eisen. Fe.

Atomgewicht 56.

Vorkommen. Ausserordentlich verbreitet. Gediegen nur in Meteoriten, fast immer von kleineren Mengen Nickel und Kobalt begleitet. In Verbindung mit Sauerstoff, als Oxyde

1) Wenn Eisenchlorid, Aluminiumchlorid etc. ein der Formel MCl^3 entsprechendes Moleculargewicht besitzen, sind die Elemente dieser Gruppe unbedingt als dreiwerthige aufzufassen, kommt den Chloriden aber ein doppelt so grosses, der Formel M^2Cl^6 entsprechendes Moleculargewicht zu, so müssen die Elemente vierwerthige und in allen Oxydverbindungen zwei mit einander durch eine Affinität verbundene Metallatome enthalten sein, die zusammen sechswerthig sind. Die Dampfdichte des Eisenchlorids wurde bei 440° = 11,39, die des Aluminiumchlorids bei derselben Temperatur = 9,34 gefunden. Daraus ergeben sich (vergl. Einleitung S. 6) Moleculargewichte, welche den Formeln Fe^2Cl^6 und Al^2Cl^6 entsprechen und die Vierwerthigkeit der Elemente als richtig erscheinen lassen. Allein im Widerspruch damit hat die Dampfdichte-Bestimmung für das dem Aluminiumchlorid unzweifelhaft analog zusammengesetzte Aluminiummethyl und -äthyl (s. den Grundr. d. org. Chem.) die einfacheren Formeln $Al(CH^3)^3$ und $Al(C^2H^5)^3$ ergeben, wonach das Aluminium dreiwerthig sein muss. Vielleicht sind die Dampfdichten der Chloride bei zu niedriger Temperatur bestimmt. — Der grösseren Einfachheit der Formeln wegen, sind die Elemente in diesem Grundriss als dreiwerthig in ihren Oxydverbindungen angenommen.

Digitized by Google

und Hydroxyde (Eisenglanz, Rotheisenstein, Magneteisenstein, Brauneisenstein, Thoneisenstein, Raseneisenstein), in Verbindung mit Schwefel (Schwefelkies, Magnetkies), mit Schwefel und anderen Metallen (Kupferkies, Buntkupfererz), mit Arsen (Arsenikeisen) und als Salze (Spatheisenstein, Sphärosiderit, in vielen Silicaten). Ausserdem in den Pflanzen und im thierischen Organismus, in letzterem in besonders grosser Menge im Blute als sehr wesentlicher Bestandtheil der Blutkörperchen (s. Grundr. d. org. Chem., Thierchemie, Blut).

Gewinnung und Eigenschaften. Die Erze werden zuerst, um Wasser, Kohlensäure, Schwefel etc. möglichst zu entfernen und um sie mürber und poröser zu machen, an der Luft geröstet, dann zerkleinert und reichere Erze mit ärmeren gemischt (gattirt). Diesem Gemisch werden andere Körper (Zuschläge) beigemengt, die mit der Gangart eine leicht schmelzbare Masse (Schlacke) bilden, von der die vorhandenen fremden Körper aufgenommen werden können. Die Art der Zuschläge (Kalk, Flussspath, Quarz) richtet sich nach der Gangart. Das so erhaltene Gemenge (Beschickung) wird mit Kohlen in abwechselnden Schichten in einen hohen, gemauerten Schachtofen (Hohofen) gebracht und hier mit Hülfe eines sehr kräftigen Gebläses von heisser Luft niedergeschmolzen, wobei in dem Masse, wie die Schichten von oben hinabsinken, immer neue Schichten von Beschickung und Kohlen abwechselnd nachgeschüttet werden. Unten im Ofen sammelt sich geschmolzenes, unreines Eisen, *Roheisen*, und darauf schwimmend die geschmolzene Schlacke an. Es wird noch flüssig abgelassen oder ausgeschöpft und von der Schlacke getrennt.

Das *Roheisen* (Gusseisen) enthält immer Kohlenstoff (3 bis 6 pCt.), theils chemisch gebunden, theils als Graphit beigemengt und ausserdem wechselnde Mengen von Silicium, Schwefel, Phosphor, Arsen, Aluminium etc. Nach der Farbe und anderen Eigenschaften unterscheidet man

1) *weisses Roheisen*; silberweiss, hart, spröde, von 7,6—7,7 spec. Gewicht, von strahlig faserigem Gefüge, zuweilen deut-

Digitized by Google

liche Krystallprismen zeigend, dann *Spiegeleisen* genannt. Enthält den Kohlenstoff fast nur in chemischer Verbindung; und

2) *graues Roheisen*, heller oder dunkler grau, von körnigem oder schuppigem Gefüge, spec. Gewicht 7,0, weniger hart. Enthält nur einen kleinen Theil des Kohlenstoffs in chemischer Verbindung, die grössere Menge als Graphit beigemengt. Eignet sich vorzugsweise zu Gusswaaren.

Das Roheisen ist spröde und lässt sich nicht schmieden. Um es in *Schmiedeeisen* zu verwandeln, muss die grösste Menge des Kohlenstoffs und der anderen Körper durch einen Oxydationsprocess (Frischprocess) daraus entfernt werden. Dieses geschieht entweder auf Heerden, auf welchen das Roheisen (weisses) geschmolzen und auf die geschmolzene Masse ein Luftstrom geblasen wird; dadurch verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlensäure und Kohlenoxyd, das Silicium und der Phosphor werden in Säuren verwandelt, welche sich mit den gebildeten Eisenoxyden zu Schlacke (Frischschlacke) verbinden; oder in Flammöfen (Puddelprocess), in denen das Eisen unter Zusatz von Eisenoxyden (Eisenhammerschlag oder Frischschlacken) bis zum Erweichen erhitzt und dann unter geeignetem Zutritt von Luft mit Krücken über den Heerd ausgebreitet und beständig umgerührt (gepuddelt) wird. In dem Masse als der Kohlenstoff verbrennt, büsst das Eisen von seiner Schmelzbarkeit ein und man erhält es schliesslich als einen nicht mehr flüssigen Klumpen, der darauf noch glühend durch Hämmer- oder Walzwerke von der Schlacke befreit und zu Stäben oder Stangen gepresst oder gereckt wird.

Das Schmiedeeisen enthält noch 0,2—0,6 pCt. Kohlenstoff und Spuren von Silicium, Mangan, Kupfer und anderen Metallen. Es ist hellgrau, von 7,7 spec. Gewicht, sehr politurfähig, erweicht bei Rothglühhitze und lässt sich schweissen, schmilzt aber erst bei sehr hoher Temperatur.

Der *Stahl* enthält weniger chemisch gebundenen Kohlenstoff als das Roheisen und mehr als das Schmiedeeisen. Er wird entweder aus dem Roheisen durch Entkohlung, ähnlich wie das Schmiedeeisen (Frischstahl, Puddelstahl, Bessemer-

Digitized by Google

stahl, Heatonstahl) oder aus dem Schmiedeeisen durch Kohlung, indem man es in thönernen Kästen in ein Gemisch von Kohlenpulver, Pflanzenasche und Kochsalz einbettet und diese ungefähr eine Woche auf Rothgluth erhitzt (Cementstahl) oder durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen gewonnen.

Der Stahl ist hellgrau, von fein körniger Textur und 7,6 bis 7,8 spec. Gewicht. Er enthält 0,9—2pC. chemisch gebundenen Kohlenstoff. Er lässt sich schweissen wie das Schmiedeeisen und bei weit niedrigerer Temperatur als dieses schmelzen. Sehr biegsam. Wird er aber in glühendem Zustande rasch abgekühlt (abgelöscht), so wird er spröde wie Glas, ausserordentlich hart und dabei nimmt zugleich sein spec. Gewicht ab. Durch erneutes Erhitzen auf 2—300° lässt sich demselben diese Sprödigkeit in jedem beliebigen Grade wieder nehmen, je höher dabei die Temperatur ist, um so elastischer wird er. Polirte Stahlflächen überziehen sich dabei mit einer dünnen Oxydschicht, die je nach der Temperatur verschiedene Dicke und deshalb verschiedene Farben zeigt (Anlauffarben des Stahles).

Chemisch reines Eisen wird erhalten durch starkes Glühen des reinen Oxyds oder Chlorürs oder oxalsauren Salzes im Wasserstoffstrom (ferrum hydrogenio reductum) oder durch Schmelzen von Schmiedeeisen mit etwas Eisenoxyd unter einer Decke von Glas in einem Gebläseofen. Es ist fast silberweiss und ausgezeichnet politurfähig. Spec. Gewicht 7,75—7,78. Weicher und geschmeidiger als Schmiedeeisen, aber auch weniger fest. Erst bei den höchsten Temperaturen schmelzbar.

An trockner Luft wird das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, an feuchter, Kohlensäure-haltiger oxydirt es sich (Rosten des Eisens). Beim Erhitzen an der Luft überzieht es sich mit einer Rinde von Oxydul-Oxyd, welche beim Bearbeiten mit dem Hammer abspringt (Hammerschlag); beim Erhitzen im Sauerstoff entzündet es sich und verbrennt unter Funkensprühen zu Oxyduloxyd. Bei Roth-

Digitized by Google

glühhitze zersetzt es das Wasser. Es ist magnetisch und lässt sich in einen Magneten verwandeln, jedoch dauernd nur der Stahl, das reine Eisen und das Schmiedeeisen verlieren den Magnetismus rasch wieder. — Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es leicht unter Entwicklung von Wasserstoff, dem Kohlenwasserstoffe beigemengt sind, wenn das Eisen chemisch gebundenen Kohlenstoff enthält. Conc. Salpetersäure löst es rasch unter Stickoxyd-Entwicklung; unter gewissen Verhältnissen aber z. B., wenn man einen blanken Eisendraht an dem untern Ende vorher durch kurzes Erhitzen in der Flamme oder durch Eintauchen in Salpetersäure und Abwaschen oxydirt, oder wenn man ihn in Berührung mit einem Platindraht in die conc. Salpetersäure eintaucht und dann den Platindraht entfernt, oder wenn Eisen als positiver Pol einer electrischen Batterie dient, wird es von conc. Salpetersäure gar nicht angegriffen (passiver Zustand des Eisens).

2. **Mangan.** Mn.
Atomgewicht 55.

Vorkommen. Sehr verbreitet, aber in viel geringerer Menge als das Eisen. Nicht gediegen. Hauptsächlich als Oxyde und Hydroxyde (Braunstein, Braunit, Hausmannit, Manganit), ausserdem in Verbindung mit Schwefel (Manganblende) und als kohlensaures Salz (Manganspath). In kleiner Menge in sehr vielen Mineralien, in der Ackererde etc.

Darstellung. Aus seinen Oxyden, nicht durch Wasserstoff, aber durch Kohle bei stärkster Weissglühhitze reducirbar. Vollständig rein wird es nur erhalten, wenn ein Gemenge von reinem Oxyduloxyd mit einer zur vollständigen Reduction unzureichenden Menge von Zuckerkohle in einem Kalktiegel, der in einem mit Kohle ausgefütterten hessischen Tiegel steht, dem stärksten Gebläsefeuer ausgesetzt wird. Bequemer, aber Kohlenstoff-haltig durch starkes Glühen eines Gemenges von 10 Th. Oxyduloxyd, 1 Th. Kohle und 1 Th. entwässertem Borax in einem Kohlentiegel. Oder durch Eintragen eines Gemenges von Manganchlorür und Flussspath mit Natrium in kleinen

Digitized by Google

Portionen (jedesmal $7^1/_2$ Grm. Chlorür, $7^1/_2$ Grm. Flussspath und 3 Grm. Natrium) in einen zum gelinden Glühen erhitzten hessischen Tiegel. Bevor eine neue Portion eingetragen wird, lässt man die Reaction vorübergehen, bedeckt schliesslich die Masse mit geschmolzenem und grob zerstossenem Kochsalz, erhitzt 10 Minuten zum Weissglühen, lässt erkalten und trennt den Manganregulus mechanisch von der Schlacke. Das so bereitete Mangan enthält Silicium, welches zum grössten Theil entfernt werden kann, wenn man das im Stahlmörser gröblich gepulverte Metall mit dem doppelten Gewicht Kochsalz, dem 1 pCt. chlorsaures Kalium beigemischt ist, kurze Zeit auf Weissglühhitze erhitzt.

Eigenschaften. Grauweisses Metall mit einem röthlichen Schein. Sehr hart und spröde. Spec. Gewicht 7,13—7,2. Schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur. Oxydirt sich an feuchter Luft rasch und zersetzt in gepulvertem Zustande das Wasser schon bei einer Temperatur, die nur wenig über der gewöhnlichen liegt. Wird von verdünnten Säuren rasch unter Wasserstoff-Entwicklung gelöst. — Das aus dem Chlorür bereitete Silicium-haltige Mangan hat die Farbe des Gusseisens, ritzt gehärteten Stahl, ist sehr politurfähig und verändert sich an der Luft nicht.

3. Aluminium. Al.

Atomgewicht 27,4.

Vorkommen. Ausserordentlich verbreitet und in sehr grosser Menge. Nicht gediegen, selten als Oxyd (Rubin, Saphir, Corund, Smirgel) und als Hydroxyd (Diaspor, Bauxit), vorzüglich in Verbindung mit Kieselsäure für sich (Cyanit, Thon) oder noch häufiger zugleich mit anderen Metallen. In der letzteren Form bildet es eine sehr grosse Anzahl von Mineralien, von denen viele, wie z. B. Feldspath, Glimmer, Hauptbestandtheile ganzer Gebirgsmassen sind. Ausserdem als Fluorid zugleich mit Fluornatrium (Kryolith) und als phorphorsaures Salz (Wawellit etc.).

Darstellung. Aus dem Oxyd weder durch Wasserstoff

Digitized by Google

noch durch Kohle reducirbar. Durch Ueberleiten des Chlorides in Dampfform über erhitztes Kalium oder Natrium. Durch Electrolyse von geschmolzenem Natrium-Aluminiumchlorid (S. 320). Am einfachsten durch Zersetzung von Natrium-Aluminiumchlorid mit Natrium. Ein Gemenge von 10 Th. des wasserfreien Doppelchlorids, 5 Th. Kochsalz, 5 Th. Flussspath (oder Kryolith) und 2 Th. in kleine Stücke zerschnittenem Natrium wird, wie bei Magnesium-Darstellung (S. 208), in einen rothglühenden Tiegel eingetragen. Nachdem die Reaction vorüber ist, wird noch einige Zeit stark erhitzt. Das Aluminium sammelt sich unten im Tiegel als Regulus an. In ähnlicher Weise, aber auf der Sohle eines Flammofens geschieht die Darstellung im Grossen. — Oder aus Kryolith mit Natrium. Fein gepulverter Kryolith wird mit dem gleichen Gewicht Chlorkalium-Chlornatrium (s. S. 208, Note) innig gemengt, je 5—6 Th. dieses Gemenges mit 1 Th. Natrium in kleinen Stücken schichtenweise in einen hessischen Tiegel eingetragen und rasch zum Schmelzen erhitzt. Die Ausbeute aus Kryolith ist eine geringe und das Aluminium in der Regel mit Silicium aus der Tiegelmasse verunreinigt.

Eigenschaften. Zinnweiss, stark glänzend, sehr dehnbar und dabei doch sehr fest. Lässt sich zu sehr dünnem Blech aushämmern und zu feinem Draht ausziehen. Spec. Gewicht 2,67. Der Schmelzpunkt liegt höher als der des Zinks, aber niedriger als der des Silbers. Bei den höchsten Temperaturen nicht flüchtig. Nicht magnetisch. Bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei seinem Schmelzpunct oxydirt es sich an der Luft nicht merklich, beim Erhitzen im Sauerstoff oxydirt es sich in compactem Zustande nur oberflächlich, in sehr dünner Blattform aber verbrennt es darin mit sehr intensivem Licht. Von Salzsäure wird es leicht unter Wasserstoff-Entwicklung gelöst, von Salpetersäure wird es nicht angegriffen, von verdünnter Schwefelsäure nur bei Siedhitze, von Kali- und Natronlauge leicht unter Wasserstoff-Entwicklung gelöst.

Digitized by Google

4. Chrom. Cr.

Atomgewicht 52.

Vorkommen. Nicht sehr verbreitet. Hauptsächlich in Verbindung mit Sauerstoff und Eisen (Chromeisenstein), seltener als chromsaures Blei (Rothbleierz). In sehr kleiner Menge in manchen gefärbten Mineralien.

Darstellung. Ein Gemenge von 1 Th. Chromchlorid und 2 Th. Chlorkalium-Chlornatrium (s. S. 208, Note) wird in einen hessischen Tiegel geschüttet und fest niedergedrückt, darauf 2 Th. granulirtes Zink und über dieses wieder eine dicke Schicht von Chlorkalium-Chlornatrium geschüttet, dann der Tiegel bedeckt und zum Glühen erhitzt. Sobald das Zink anfängt aus dem Tiegel herauszubrennen, vermindert man die Hitze durch Schliessen des Zuges und hält die Masse noch ungefähr 10 Minuten im Fluss. Nach dem Erkalten wird der Zinkregulus von der Schlacke befreit und dann mit verdünnter Salpetersäure, zuletzt in der Wärme behandelt, bis Nichts mehr gelöst wird. Das Chrom bleibt ungelöst zurück.

Eigenschaften. Hellgraues, krystallinisches, schimmerndes Pulver, zum Theil aus mikroskopischen, stark glänzenden und fast zinnweissen Rhomboëdern bestehend. Spec. Gewicht 6,81. Nicht magnetisch. Wird beim Glühen an der Luft nur langsam oxydirt; in eine mit Sauerstoff angeblasene Flamme gestreut, verbrennt es unter glänzendem Funkensprühen; auf chlorsaures Kalium, welches zum beginnenden Schmelzen erhitzt ist, gestreut, oxydirt es sich mit blendend weissem Licht zu chromsaurem Kalium. Von Salzsäure wird es leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst, verdünnte Schwefelsäure greift es in der Kälte kaum an, aber bei gelindem Erwärmen wird es unter stürmischer Reaction gelöst, Salpetersäure, selbst heisse concentrirte, lässt es unverändert.

Digitized by Google

Verbindungen der vier Elemente der Eisengruppe.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Vom Eisen und Chrom sind zwei, nach den Formeln MCl^2 und MCl^3 (oder M^2Cl^6 s. S. 309, Note) zusammengesetzte Classen von Verbindungen bekannt, vom Mangan mit Sicherheit nur solche, welche nach der ersteren Formel und vom Aluminium nur solche, welche nach der letzteren Formel zusammengesetzt sind.

Eisenchlorür $FeCl^2$. Entsteht, wenn Salzsäuregas über erhitztes Eisen geleitet oder Eisenchlorid in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas sublimirt wird und beim Auflösen von Eisen in Salzsäure. — Wasserfrei bildet es eine weisse, schmelzbare und bei starker Hitze in glänzenden, sechsseitigen Blättchen sublimirende Masse. Aus Lösungen krystallisirt es in hellgrünen, zerfliesslichen, monoklinen Krystallen $FeCl^2 + 4H^2O$. Zersetzt sich an der Luft leicht in Folge von Sauerstoff-Absorption.

Verbindet sich mit Chlorkalium und Chlorammonium zu krystallisirenden Doppelchloriden. Die *Chlorkaliumverbindung* $FeCl^2 + 2KCl + 2H^2O$ krystallisirt aus einer Auflösung von 3 Th. Chlorkalium und 4 Th. Eisenchlorür in möglichst wenig siedendem Wasser in blaugrünen monoklinen Krystallen.

Manganchlorür $MnCl^2$. Wird wasserfrei erhalten durch Erhitzen der Oxyde oder des kohlensauren Salzes in einem Strom von trocknem Salzsäuregas oder durch Glühen der wasserfreien Verbindung des Chlorürs mit Chlorammonium; wasserhaltig durch Auflösen der Oxyde oder des kohlensauren Salzes in Salzsäure und Eindampfen der Lösung. Aus den Rückständen von der Chlorbereitung mittelst Braunstein und Salzsäure erhält man es am leichtesten rein, wenn man einen Theil (etwa $1/8$) der filtrirten Lösung mit kohlensaurem Natrium ausfällt, die übrige Flüssigkeit mit dem abfiltrirten und

Digitized by Google

ausgewaschenen Niederschlag so lange schüttelt, bis sie kein Eisen mehr enthält, dann filtrirt und eindampft. — Wasserfrei bildet es eine hellrothe, blättrig krystallinische, leicht schmelzbare Masse, die sich an feuchter Luft allmählich zersetzt. Aus Lösungen krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in röthlichen Tafeln $MnCl^2 + 4H^2O$, beim Eindampfen in der Hitze scheidet es sich als fast weisses krystallinisches Pulver mit geringerem Wassergehalt ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das wasserhaltige Salz unter Abgabe von Salzsäure und Wasser. — Aus seiner mit Salmiak vermischten Lösung krystallisirt die Verbindung $MnCl^2 + 2NH^4Cl + H^2O$ (oder $+ 2H^2O$) in röthlichen regulären Krystallen, die beim vorsichtigen Erhitzen ihr Krystallwasser ohne weitere Zersetzung abgeben und dann bei Glühhitze reines geschmolzenes Manganchlorür hinterlassen.

Chromchlorür $CrCl^2$. Wird durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids in einem Strom von reinem, trocknem Wasserstoff erhalten. — Weisse krystallinische Masse. In Wasser leicht mit blauer Farbe löslich. Die Lösung absorbirt sehr begierig Sauerstoff aus der Luft und färbt sich grün.

Eisenchlorid $FeCl^3$ (oder Fe^2Cl^6). Durch gelindes Erwärmen von Eisen im Chlorgase, durch Auflösen von Eisenoxyd in Salzsäure oder von Eisen in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure. — Bildet in wasserfreiem Zustande braune hexagonale Blättchen mit grünschillerndem Metallglanz. Schmelzbar und bei niedrigerer Temperatur als das Chlorür sublimirbar. An der Luft zerfliesslich, auch in Alkohol und Aether löslich; wird der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen. Aus seiner rothbraunen Lösung krystallisirt es je nach der Concentration derselben entweder in gelben prismatischen Krystallen $FeCl^3 + 6H^2O$, die bei $35^0,5$ schmelzen oder in braunrothen Krystallen mit $2^1/_2$ oder 3 Mol. Krystallwasser. Das wasserhaltige Salz zersetzt sich beim Erhitzen theilweise, es entweicht zuerst Wasser und Salzsäure,

Digitized by Google

dann sublimirt wasserfreies Chlorid und es bleibt Eisenoxyd zurück. Auch beim Eindampfen seiner conc. Lösung in der Hitze zersetzt es sich unter Abgabe von Salzsäure und Abscheidung eines braunrothen Pulvers, welches wahrscheinlich ein Oxychlorid ist. Die wässrige Lösung löst frisch gefälltes Eisenhydroxyd in grosser Menge zu einer tiefbraunen Flüssigkeit.

Mit vielen anderen Chloriden verbindet es sich zu krystallisirenden Salzen. Die *Chlorkaliumverbindung* $FeCl^3 + 2KCl + H^2O$ und die *Chlorammoniumverbindung* $FeCl^3 + 2NH^4Cl + H^2O$ scheiden sich in granatrothen Krystallen aus den gemischten Salzlösungen ab. — Eine Verbindung mit Phosphorchlorid $FeCl^3 + PCl^5$ entsteht durch directe Vereinigung der beiden Chloride. Braun, leicht schmelzbar, schwer flüchtig. — Eine Verbindung mit Chlorstickoxyd (S. 80) wird durch Ueberleiten der getrockneten Dämpfe von Königswasser über Eisenchlorid erhalten. Dunkelgefärbte, leicht schmelzbare, ohne Zersetzung flüchtige, sehr zerfliessliche Masse.

Ein *Manganchlorid* ist nicht isolirbar. Das Hydroxyd $Mn(OH)^3$ löst sich in kalter Salzsäure zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, die wahrscheinlich das Chlorid $MnCl^3$ enthält, aber dieses ist so wenig beständig, dass die Lösung schon bei niedriger Temperatur beständig Chlor entwickelt. Beim Erhitzen entfärbt sie sich sehr rasch und enthält dann nur noch das Chlorür.

Aluminiumchlorid $AlCl^3$ (oder Al^2Cl^6). Entsteht durch Erhitzen von Aluminium im Chlorgase. Lässt sich am leichtesten darstellen durch Glühen eines Gemenges von Thonerde mit Kohle (welches man vortheilhaft mit Hülfe von Stärkekleister zu Kugeln formt und dann ausglüht) im Chlorgase. Ist es durch Eisenchlorid gelb gefärbt, so muss es durch Umsublimiren über erhitztes Eisen oder besser über Aluminium (wodurch das Eisenchlorid in das weniger flüchtige Chlorür verwandelt wird) gereinigt werden. — In ganz reinem Zustande vollständig weisse krystallinische Masse oder farblose,

Digitized by Google

hexagonale Tafeln. Sublimirt leicht und unter gewöhnlichem Druck, ohne vorher zu schmelzen, unter etwas erhöhtem Druck leicht schmelzbar. Zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst. Aus der Lösung des Metalls oder Oxyds in Salzsäure scheiden sich bei sehr starker Concentration farblose, zerfliessliche Krystalle $AlCl^3 + 6H^2O$ ab, welche sich beim Erwärmen in Salzsäure, Wasser und Thonerde zersetzen.

Es vereinigt sich mit vielen andern Chloriden zu Doppelsalzen. Die *Chlorkaliumverbindung* $AlCl^3 + KCl$ und die *Chlornatriumverbindung* $AlCl^3 + NaCl$ entstehen beim Erwärmen von Aluminiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlornatrium. Die letztere schmilzt schon bei 185⁰ ohne Zersetzung und Abgabe von Aluminiumchlorid. Eine Verbindung mit Phosphoroxychlorid $AlCl^3 + PCl^3O$ wird durch Erhitzen der beiden Chloride in zugeschmolzenen Röhren und Erkaltenlassen in farblosen, bei 165⁰ schmelzenden, unzersetzt flüchtigen, zerfliesslichen und mit Wasser sich zersetzenden Nadeln erhalten. — Eine Verbindung mit Phosphorchlorid $AlCl^3 + PCl^5$ entsteht durch directe Vereinigung der beiden Chloride, und wenn die Dämpfe von Phosphorchlorid über stark erhitzte Thonerde geleitet werden. Weisse, krystallinische, leicht schmelzbare aber schwer flüchtige Masse. — Eine Verbindung mit dem für sich nicht darstellbaren Schwefeltetrachlorid (s. S. 49) $AlCl^3 + SCl^4$ wird erhalten, wenn man Aluminiumchlorid mit Schwefelchlorür gelinde erwärmt und über die dunkelrothe, dickflüssige Masse bei gelinder Wärme Chlorgas leitet, bis sie in eine gelbe Flüssigkeit verwandelt ist. Diese erstarrt beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen, ohne Zersetzung destillirbaren Masse. Aehnliche Verbindungen liefert das Aluminiumchlorid mit Selen- und Tellurtetrachlorid und mit Chlorstickoxyd (vergl. Eisenchlorid). Alle diese Doppelchloride werden beim Erwärmen mit Chlorkalium zersetzt und hinterlassen Kalium-Aluminiumchlorid.

Chromchlorid $CrCl^3$ (oder Cr^2Cl^6). Wird wie das Aluminiumchlorid bereitet. Aus Chromoxyd und Kohle mit Hülfe

Digitized by Google

von Stärkekleister bereitete und stark ausgeglühte Kugeln bringt man in einen unten durchlöcherten Tiegel, kittet auf diesen in umgekehrter Stellung einen zweiten gleichfalls durchlöcherten, etwas kleineren Tiegel, setzt die Tiegel in einen Windofen, leitet von unterhalb des Rostes trocknes Chlorgas in langsamem Strom durch die beiden Tiegel und erhitzt den unteren Tiegel zum lebhaften Rothglühen. Das Chlorid sammelt sich grösstentheils in dem oberen Tiegel an. Man lässt im Chlorstrome erkalten. — Prachtvoll violettrothe, stark glänzende Blätter. Im Chlorstrome bei hoher Temperatur sublimirbar. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich unter Abgabe von Chlor und Aufnahme von Sauerstoff in Chromoxyd. In reinem Zustande in Wasser so gut wie unlöslich, nur wenn es in fein gepulvertem Zustand sehr lange Zeit mit heissem Wasser behandelt wird, löst es sich allmählich darin auf, bei Gegenwart einer kleinen Menge von Chromchlorür löst es sich beim Uebergiessen mit kaltem Wasser rasch und vollständig zu einer grünen Flüssigkeit. Aus dieser Lösung oder aus der Lösung des Hydroxyds in Salzsäure scheiden sich beim langsamen Verdunsten grüne, sehr leicht lösliche Krystalle $CrCl^3 + 6H^2O$ ab, die beim Erhitzen unter Verlust von Wasser und Salzsäure in Oxychloride übergehen.

Es verbindet sich wie das Aluminiumchlorid mit anderen Chloriden, aber diese Verbindungen sind wenig bekannt.

Eisenbromür $FeBr^2$, **Eisenbromid** $FeBr^3$ und **Manganbromür** $MnBr^2$ werden wie die Chloride dargestellt und gleichen diesen fast vollständig.

Aluminiumbromid $AlBr^3$. Aluminium und Brom vereinigen sich unter Feuererscheinung. Lässt sich, wie das Chlorid, auch durch Ueberleiten von Bromdämpfen über ein glühendes Gemenge von Thonerde und Kohle bereiten und wird am besten gereinigt durch wiederholtes Umsublimiren über Aluminium in einer zugeschmolzenen Röhre. — Glänzende, farblose Blättchen. Schmelzpunct 90°. Siedepunct 265—270°. An der

Digitized by Google

Luft zerfliesslich. Aus Lösungen krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten in Nadeln $AlBr^3 + 6H^2O$, die sich beim Erhitzen wie das wasserhaltige Chlorid zersetzen. Verbindet sich mit Bromkalium zu einer leicht schmelzbaren krystallinischen Verbindung $AlBr^3 + KBr$.

Chrombromür $CrBr^2$ und **-bromid** $CrBr^3$ werden wie die Chloride dargestellt. Das Bromür ist weiss, zerfliesslich, das Bromid bildet schwarze, halbmetallglänzende, mit olivengrüner Farbe durchscheinende Krystallschuppen, die sich gegen Wasser wie das Chlorid verhalten.

Eisenjodür FeJ^2. Eisenfeilspähne werden im bedeckten Porzellantiegel unter Zusatz von kleinen Mengen Jod rasch zum Glühen erhitzt, dann überschüssiges Jod hinzugesetzt und die geschmolzene Masse so lange erhitzt, bis kein Jod mehr entweicht. — Graue, blättrige Masse. Aus seiner wässrigen Lösung, die man sehr leicht durch Digestion von Eisenfeile mit Wasser und Jod erhält, krystallisirt es beim Verdunsten in hellgrünen Krystallen $FeJ^2 + 4H^2O$.

Manganjodür MnJ^2. Weisse, sehr zerfliessliche Masse.

Eisenjodid FeJ^3 ist nicht bekannt und scheint in festem Zustande nicht existiren zu können.

Aluminiumjodid AlJ^3. Beim vorsichtigen Erwärmen von Aluminiumfeile mit Jod in einer zugeschmolzenen Röhre findet die Vereinigung unter Licht- und Wärmeentwicklung statt. Lässt sich auch durch Erhitzen von Jodsilber mit Aluminiumfeile darstellen. — Weisse Krystallblättchen. Schmilzt bei 185° und erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse. Raucht an der Luft stark und zerfliesst zu ölartigen Tropfen. Beim Erhitzen an der Luft findet Zersetzung statt und es entweichen Joddämpfe. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum ein weisses Salz $AlJ^3 + 6H^2O$. Es verbindet sich mit Jodkalium zu einem krystallinischen Doppelsalz

Digitized by Google

$AlJ^3 + KJ$, welches leicht schmilzt und selbst bei starkem Erhitzen an der Luft nicht zersetzt wird.

Chromjodide sind nicht bekannt.

Eisenfluorür $FeFl^2$. Scheidet sich aus der Lösung des Eisens in wässriger Flusssäure beim Verdunsten in hellgrünen Krystallen $FeFl^2 + 8H^2O$ ab, die in Wasser wenig, in Flusssäure leicht löslich sind und beim Erhitzen unter Luftabschluss wasserfrei und weiss werden.

Kieselfluoreisen $SiFl^4 + FeFl^2$. Durch Auflösen von Eisen in Kieselfluorwasserstoffsäure. — Blaugrüne, sehr leicht lösliche Krystalle.

Manganfluorür $MnFl^2$. Wird durch Eintragen von reinem kohlensauren Mangan in etwas überschüssige Flusssäure in blassröthlichen, schwer löslichen Krystallen erhalten.

Kieselfluormangan $SiFl^4 + MnFl^2$. Hexagonale, leicht lösliche Krystalle.

Eisenfluorid $FeFl^3$. Wird erhalten durch Behandeln von Eisenoxyd mit überschüssiger Flusssäure und starkes Erhitzen der getrockneten Masse im Platintiegel vor dem Gebläse. — Weisse Masse, schmelzbar und in kleinen durchsichtigen, fast farblosen Würfeln sublimirbar. Wird eine Lösung des Fluorürs in Flusssäure mit Salpetersäure versetzt und gelinde erwärmt, so scheidet sich das Fluorid in farblosen, schwer löslichen Krystallen $FeFl^3 + 4\frac{1}{2}H^2O$ ab.

Verbindet sich mit den Fluoriden der Alkalimetalle zu schwer löslichen, leicht krystallisirenden Doppelfluoriden: $FeFl^3 + 2KFl$, $FeFl^3 + 3KCl$, $FeFl^3 + 2NH^4Fl$, $FeFl^3 + 3NH^4Fl$, die in ihren Lösungen bei Siedhitze unter Abscheidung gelber Flocken zersetzt werden.

Manganfluoride mit höherem Fluorgehalt ($MnFl^4$, Mn^3Fl^8?) entstehen beim Behandeln von Mangansuperoxyd mit Flusssäure. Sehr unbeständige, wenig bekannte Verbindungen.

Digitized by Google

Ihre Lösungen geben mit Fluorkalium rothe Niederschläge von Doppelfluoriden.

Aluminiumfluorid $AlFl^3$. Entsteht, wenn das Oxyd oder Hydroxyd mit wässriger oder gasförmiger Flusssäure behandelt und die Masse stark erhitzt wird, oder wenn über ein Gemenge von Thonerde und Flussspath bei starker Glühhitze Salzsäuregas geleitet wird. — Sublimirt in farblosen würfelähnlichen Rhomboëdern, aber erst bei starker Glühhitze. In Wasser unlöslich. Sehr beständig. Wird von Säuren nicht zersetzt.

Giebt mit den Fluoriden der Alkalimetalle unlösliche Doppelfluoride. Die *Natriumverbindung* $AlFl^3 + 3NaFl$ kommt als *Kryolith* in Grönland in mächtigen Lagern vor und wird künstlich erhalten, wenn man ein Gemenge von 1 Mol. Thonerde und 3 Mol. kohlensaurem Natrium mit einem Ueberschuss von Flusssäure versetzt, eindampft und den Rückstand zum Schmelzen erhitzt. Weisse, durchscheinende Masse. In Wasser unlöslich. Wird durch Schwefelsäure, durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge oder Kalkhydrat und Wasser und durch Glühen mit Kalk zersetzt. Bei der Zersetzung mit Kalk entsteht Fluorcalcium und Natriumaluminat, welches von Wasser gelöst wird. Aus dieser Lösung wird durch Kohlensäuregas Aluminiumhydroxyd gefällt und kohlensaures Natrium bleibt gelöst. Darauf beruht die Anwendung des Kryoliths zur Sodafabrikation im Grossen.

Chromfluorid $CrFl^3$. Die Lösung des Hydroxyds in Flusssäure hinterlässt beim Verdunsten eine grüne krystallinische Masse, die bei Glühhitze schmilzt und bei sehr hoher Temperatur in glänzenden regulären Octaëdern sublimirt.

Die *Cyanüre* und *Cyanide* der vier Elemente sind für sich in isolirtem Zustande nicht bekannt, aber die vom Eisen, Mangan und Chrom bilden mit anderen Metallcyaniden sehr ausgezeichnete Doppelsalze.

Kaliumeisencyanür (Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz) $Fe(CN)^2 + 4KCN + 3H^2O$. Entsteht, wenn metallisches Eisen

Digitized by Google

oder Eisenoxyde oder Schwefeleisen bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Cyankalium digerirt werden[1]). Bildet sich auch neben Eisenhydroxyd beim Erwärmen von Berlinerblau mit Kalilauge. Wird im Grossen dargestellt durch Glühen von verkohlten thierischen Stoffen (Klauen, Horn, Lederabfällen, Fleisch, eingetrocknetem Blut etc.), oft unter Zusatz der nicht verkohlten Stoffe mit Pottasche und Eisen oder Eisenhammerschlag entweder in geschlossenen, birnförmigen eisernen Gefässen oder in eisernen Pfannen auf der Sohle eines Flammofens. Beim nachherigen Digeriren mit Wasser bildet sich das Salz durch die Einwirkung des in der geglühten Masse enthaltenen Cyankaliums auf das Eisen und die Eisenverbindungen. Es wird durch Krystallisation gereinigt. — Grosse, gelbe quadratische Säulen oder Tafeln. Bei gewöhnlicher Temperatur in 3—4 Th. Wasser, leichter in siedendem löslich. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird weiss, zersetzt sich bei Glühhitze in Cyankalium, Stickstoff und Kohlenstoffeisen (s. Darstellung von Cyankalium S. 136). Wird von conc. Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlenoxyd (s. S. 120) und Bildung der schwefelsauren Salze von Kalium, Ammonium und Eisen zersetzt. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht die Hälfte des Cyans als Blausäure (s. Darstellung dieser S. 125) und es bleibt neben schwefelsaurem Kalium eine weisse, in Wasser unlösliche Verbindung $Fe(CN)^2 + KCN$ zurück, die an der Luft rasch blau wird. Dieselbe Verbindung scheidet sich ab, wenn eine Lösung von Kaliumeisencyanür zu einer luftfreien Eisenvitriollösung gesetzt wird.

Aus der Lösung des Kaliumeisencyanürs wird das Eisen durch die gewöhnlichen Fällungsmittel (Hydroxyde, Sulfide und Hydrosulfide, kohlensaure und phosphorsaure Salze der Alkalimetalle) nicht gefällt.

---

1) Bei Anwendung von metallischem Eisen wird, wenn die Luft Zutritt hat, Sauerstoff absorbirt, bei Luftabschluss aber Wasser zersetzt und Wasserstoff entwickelt.


Digitized by Google

Wasserstoffeisencyanür (Ferrocyanwasserstoffsäure) $Fe(CN)^2 + 4HCN$. Scheidet sich ab, wenn zu einer concentrirten, luftfreien Lösung des Kaliumsalzes in der Kälte conc. reine Salzsäure in kleinen Portionen gesetzt wird. In Lösung wird es am leichtesten durch Zersetzung von in Wasser suspendirtem Bleieisencyanür mit Schwefelwasserstoff erhalten. — Farblose krystallinische Masse. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es im Vacuum oder auf Zusatz von Aether in gelblichen Krystallen. Zersetzt sich an der Luft rasch und wird blau. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer.

Natriumeisencyanür $Fe(CN)^2 + 4NaCN + 12H^2O$. Bildet sich wie das Kaliumsalz und lässt sich am leichtesten durch Erwärmen von Berliner-Blau mit Natronlauge und Eindampfen der filtrirten Lösung erhalten. — Hellgelbe, durchsichtige, sehr spröde monokline Krystalle. In Wasser leicht löslich. Verwittert an der Luft.

Ammoniumeisencyanür $Fe(CN)^2 + 4(NH^4.CN) + 3H^2O$. Wird erhalten durch Behandeln von Bleieisencyanür mit kohlensaurem Ammonium oder durch Sättigen von Wasserstoffeisencyanür mit Ammoniak und Verdunsten der Lösung im Vacuum. — Hellgelbe quadratische Krystalle. Wird beim Erhitzen für sich oder seiner Lösung unter Entwicklung von Cyanammoniumdämpfen zersetzt.

Baryumeisencyanür $Fe(CN)^2 + 2Ba(CN)^2 + 6H^2O$. Wird wie das Natriumsalz erhalten. — Kleine, gelbe vierseitige Prismen. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich.

Wird zu einer heissen concentrirten Lösung von überschüssigem Kaliumeisencyanür eine heisse concentrirte Lösung von Chlorbaryum gesetzt, so scheiden sich beim Erkalten hellgelbe, glänzende Krystalle von *Kalium-Baryumeisencyanür* $Fe(CN)^2 + K^2Ba(CN)^4 + 3H^2O$ ab.

Strontiumeisencyanür $Fe(CN)^2 + 2Sr(CN)^2 + 15H^2O$, **Calciumeisencyanür** $Fe(CN)^2 + 2Ca(CN)^2 + 12H^2O$ und **Magnesium-**

Digitized by Google

eisencyanür $Fe(CN)^2 + 2Mg(CN)^2 + 10H^2O$ werden wie das Baryumsalz bereitet und gleichen diesem sehr, sind aber in Wasser leichter löslich.

Die Ferrocyanverbindungen der meisten andern Metalle werden durch Zusatz von Kaliumeisencyanür zu den Salzlösungen der Metalle als unlösliche Niederschläge erhalten, die aber häufig auch noch Kalium enthalten. In Silber-, Zink-, Cadmium-, Mangan-, Blei- und Quecksilbersalzlösungen entstehen weisse Niederschläge, in Kupferlösungen ein rothbrauner, in Nickellösungen ein hell blaugrüner, in Kobaltlösungen ein grüner Niederschlag.

Kaliumeisencyanid (Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz) $Fe(CN)^3 + 3KCN$. Bildet sich, wenn über gepulvertes Kaliumeisencyanür oder in die Lösung desselben so lange gewaschenes Chlorgas geleitet wird, bis eine Probe mit Eisenchloridlösung keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Bei weiterem Einleiten von Chlor wird das gebildete Salz wieder zersetzt. — Stark glänzende, durchsichtige, rothe rhombische Krystalle. In Wasser leicht mit braungelber Farbe löslich. In wässriger Lösung zersetzt es sich im zerstreuten Licht sehr langsam, rascher im directen Sonnenlicht, indem es unter Abscheidung eines blauen Niederschlags in Kaliumeisencyanür übergeht. In alkalischer Lösung wirkt es in Folge seiner Neigung in das Cyanürsalz überzugehen als kräftiges Oxydationsmittel.

Wasserstoffeisencyanid (Ferricyanwasserstoffsäure) $Fe(CN)^3 + 3HCN$. Scheidet sich nach einiger Zeit ab, wenn eine kalt gesättigte Lösung des Kaliumsalzes nach und nach mit 2—3 Vol. rauchender Salzsäure versetzt wird. — Braungrüne, dünne, stark glänzende Krystallnadeln. In Wasser leicht löslich. Färbt sich, besonders in wässriger Lösung, rasch blau unter Abgabe von Blausäure.

Natriumeisencyanid $Fe(CN)^3 + 3NaCN + H^2O$. Wird wie das Kaliumsalz erhalten. — Rubinrothe, zerfliessliche Prismen.

Digitized by Google

In Metallsalzlösungen erzeugt das rothe Blutlaugensalz ähnliche Niederschläge wie das gelbe.

Eisencyanür-Cyanide. 1) *Berliner Blau* 3[Fe(CN)²]+4[Fe(CN)³]. Wird rein erhalten, wenn eine Lösung von Wasserstoffeisencyanür zu einer Eisenchloridlösung gesetzt wird. Durch Zusatz von Kaliumeisencyanür zu Lösungen von Eisenoxydsalzen bildet sich im Wesentlichen dieselbe Verbindung, aber so bereitet ist sie unrein und stets Kalium-haltig. — Tiefblaues, sehr hygroskopisches Pulver, welches beim Zusammendrücken einen kupferähnlichen Glanz annimmt. Enthält in lufttrocknem Zustande noch 23—24 pCt. Wasser. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Von conc. Säuren wird es zersetzt. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich unter Entwicklung von Cyanammonium und kohlensaurem Ammonium und Zurücklassung von Kohlenstoff- und Stickstoff-haltigem Eisen. Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge zersetzt es sich in Eisenhydroxyd und Kalium- oder Natriumeisencyanür.

Wird bei der Bereitung des Berliner-Blau ein grosser Ueberschuss von Kaliumeisencyanür angewandt, so entsteht eine andere Kalium-haltige Verbindung, *lösliches Berliner-Blau*, die in Wasser mit tiefblauer Farbe löslich ist. Ein anderes lösliches Berliner-Blau wird dadurch erhalten, dass man das gewöhnliche unlösliche 1—2 Tage mit conc. Salzsäure oder ziemlich conc. Schwefelsäure digerirt, dann die Säure abgiesst, den Niederschlag vollständig auswäscht, trocknet und dann in Oxalsäure löst. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nicht bekannt.

2) *Turnbull's Blau* 3[Fe(CN)²] + 2[Fe(CN)³]. Entsteht, wenn eine Lösung von rothem Blutlaugensalz zu einer Eisenoxydulsalzlösung gesetzt wird. — Tiefblaues, dem Berliner-Blau ausserordentlich ähnliches Pulver. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Wird durch Kali- und Natronlauge unter Abscheidung von Eisenhydroxydul und -hydroxyd und Bildung von Kalium- oder Natriumeisencyanid zersetzt.

Digitized by Google

Nitroprussidnatrium Fe(CN)^5(NO)Na^2 + 2H^{2}O. Bildet sich neben salpetersaurem Kalium, wenn 1 Th. gelbes Blutlaugensalz mit 2 Th. conc. Salpetersäure und dem gleichen Vol. Wasser so lange bei gelinder Wärme digerirt wird, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Eisenvitriollösung keinen blauen Niederschlag mehr giebt und die von dem abgeschiedenen Salpeter nach dem Erkalten abgegossene und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium neutralisirt wird. Die Lösung wird eingedampft, bis sich Krystalle zu bilden anfangen, dann mit dem 3—4fachen Vol. Alkohol versetzt, nach längerem Stehen von den abgeschiedenen Salzen abfiltrirt und das rothe Filtrat zur Krystallisation verdunstet. — Grosse, dunkelrothe, durchsichtige, rhombische Krystalle. In Wasser leicht löslich, zersetzt sich in dieser Lösung aber allmählich unter Abscheidung eines blauen Niederschlags. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird es unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von salpetrigsaurem Natrium und Natriumeisencyanür zersetzt. Die wässrige Lösung giebt mit löslichen Sulfiden, aber nicht mit freiem Schwefelwasserstoff eine sehr intensiv purpurrothe Färbung, die aber rasch blau und dann missfarbig wird.

Kaliummangancyanür Mn(CN)^2 + 4KCN + 3H^{2}O. Bildet sich, wenn man zu einer conc. Lösung von Cyankalium so lange eine conc. Lösung von essigsaurem Mangan setzt, bis eine bleibende Trübung eintritt, dann rasch filtrirt und die Lösung an einen kalten Ort stellt; oder wenn man zu einer Lösung von essigsaurem Mangan so lange Cyankalium setzt, bis der anfangs entstandene grüne Niederschlag sich wieder gelöst hat, dann Alkohol hinzusetzt und den Niederschlag aus möglichst wenig Cyankaliumlösung umkrystallisirt. — Tiefblaue, durchsichtige quadratische Tafeln. Verwittert an der Luft rasch und wird violett. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200°. Leicht löslich in Wasser zu einer ganz farblosen Flüssigkeit, aus der sich aber nach kurzem Stehen freiwillig ein grünes,

Digitized by Google

pulveriges, in Wasser unlösliches Salz $Mn(CN)^2 + KCN$ abscheidet.

Natriummangancyanür $Mn(CN)^2 + 4NaCN + 8H^2O$. Wird wie die Kaliumverbindung bereitet. — Grosse, amethystrothe Octaëder oder lange Spiesse. Verwittert an der Luft sehr rasch. Verhält sich gegen Wasser wie das Kaliumsalz.

Kaliummangancyanid $Mn(CN)^3 + 3KCN$. Entsteht, wenn man die Lösung des Cyanürsalzes in Cyankalium einige Tage an der Luft stehen lässt oder zum Sieden erhitzt, im letzteren Fall unter Abscheidung von schwarzbraunem Manganhydroxyd. — Grosse, stark glänzende, durchsichtige, tief roth gefärbte, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung unter Abscheidung von Manganhydroxyd, lässt sich aber aus einer Lösung von Cyankalium ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Natriummangancyanid $Mn(CN)^3 + 3NaCN$. Krystallisirt entweder mit 4 Mol. Wasser in Octaëdern, die im auffallenden Licht fast schwarz, im durchfallenden blassviolett sind, oder mit 2 Mol. Wasser in rothen Prismen.

Kaliumchromcyanid $Cr(CN)^3 + 3KCN$. Eine mässig concentrirte, nahe zum Sieden erhitzte Lösung von 6 Th. Cyankalium wird mit einer Lösung von 5 Th. Chromalaun in kleinen Portionen versetzt, die Mischung etwa eine Stunde erhitzt, dann mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Alkohol versetzt, filtrirt, das Filtrat verdunstet und das abgeschiedene Salz aus Wasser umkrystallisirt. — Hellgelbe, monokline Krystalle. In 3 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Die Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. Alkalien wirken nicht darauf ein. Verdünnte Säuren zersetzen es unter Entwicklung von Blausäure[1].

1) Zu dieser Klasse von Verbindungen gehört auch das S. 294 beschriebene Kaliumkobaltcyanid.

Digitized by Google

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Vom Eisen und Mangan sind zwei nach den Formeln MO und M^2O^3 zusammengesetzte Oxyde, ausserdem intermediäre Oxyde M^3O^4 und vom Mangan noch ein Superoxyd MO^2 bekannt; vom Aluminium und Chrom kennt man mit Sicherheit nur die nach der Formel M^2O^3 zusammengesetzten Oxyde. Die Hydroxyde entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Chloriden. Ausserdem bilden das Eisen, Mangan und Chrom Säuren mit noch höherem Sauerstoffgehalt.

Oxyde.

Eisenoxydul FeO. Sehr schwer in reinem Zustande zu erhalten, am besten durch Ueberleiten eines aus gleichen Vol. Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehenden Gasgemenges (welches man durch Zersetzung von Oxalsäure mit conc. Schwefelsäure erhält) über rothglühendes Eisenoxyd. — Schwarzes Pulver. Geht beim Erhitzen an der Luft zuerst in Oxyd-Oxydul, dann in Oxyd über. Wasserstoff reducirt es in der Hitze leicht zu Metall.

Manganoxydul MnO. Lässt sich leicht durch Erhitzen des kohlensauren Salzes oder eines der Oxyde mit höherem Sauerstoffgehalt im Wasserstoffstrom erhalten. — Heller oder dunkler grünes Pulver. Das bei niedriger Temperatur bereitete absorbirt Sauerstoff aus der Luft und färbt sich braun, das stark geglühte verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich zu Oxyd-Oxydul. Wird durch Wasserstoff bei keiner Temperatur zu Metall reducirt.

Eisenoxyd Fe^2O^3. Kommt als *Eisenglanz* in schwarzen, glänzenden hexagonalen Krystallen oder glänzenden blättrigen oder körnigen Massen und als *Rotheisenstein* (Blutstein, rother Glaskopf) in faserigen oder dichten, rothen oder stahlgrauen Massen vor. Wird krystallisirt in rothbraunen, glänzenden

Digitized by Google

Schuppen erhalten durch Glühen eines Gemenges von gleichen Theilen Eisenvitriol und Kochsalz bei nicht zu hoher Temperatur und Auslaugen der Masse mit Wasser; oder durch Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas in langsamem Strom über das rothglühende amorphe Oxyd. In amorphem Zustande, als ein mehr oder weniger dunkel rothbraunes Pulver wird es durch Glühen des Hydroxyds und durch starkes Glühen von Eisenvitriol erhalten. Das natürliche sowohl, wie das stark geglühte Oxyd ist in Säuren äusserst schwierig, aber ohne Sauerstoff- oder Chlorentwicklung löslich.

Eisenoxyduloxyd Fe^3O^4. Kommt als *Magneteisen* in schwarzen, stark glänzenden regulären Octaëdern oder körnig krystallinischen oder dichten Massen vor. Bildet sich beim Verbrennen von Eisen im Sauerstoff und beim Erhitzen von Eisen im Wasserdampf. — Schwarz, schmelzbar, magnetisch.

Der *Eisenhammerschlag*, welcher sich auf dem Eisen beim Glühen an der Luft bildet und beim Schlagen mit dem Hammer abspringt, ist ein wechselndes, an Oxydul reicheres Gemenge.

Manganoxyd Mn^2O^3. Kommt, aber nicht sehr häufig, als *Braunit* in braunschwarzen, glänzenden, sehr harten Quadratoctaëdern vor. Wird durch sehr vorsichtiges Erhitzen des Hydroxyds, des Superoxyds und des salpetersauren Oxydulsalzes als ein braunschwarzes Pulver erhalten. Geht bei starker Glühhitze unter Abgabe von Sauerstoff in Oxyduloxyd über. Löst sich in heisser Salzsäure unter Chlorentwicklung als Chlorür auf. Färbt Glasflüsse violett.

Manganoxyduloxyd Mn^3O^4. Kommt natürlich als *Hausmannit* in bräunlich schwarzen Quadratoctaëdern vor. Entsteht, wenn eines der anderen Oxyde und Hydroxyde oder das kohlensaure Salz an der Luft stark geglüht wird. Braunes Pulver. Wird von Salzsäure unter Chlorentwicklung als Chlorür gelöst.

Aluminiumoxyd (Thonerde) Al^2O^3. Kommt natürlich in farblosen, grauen oder durch geringe Beimengungen gefärbten,

Digitized by Google

sehr harten, hexagonalen Krystallen als *Coruna*, *Rubin* (roth), *Sapphir* (blau), besonders in Indien und Ceylon im Flusssande und aufgeschwemmten Lande vor. Bildet in unreinem, Kieselsäure- und Eisen-haltigem Zustande als *Smirgel* ganze Felsmassen. Durch Glühen des Hydroxyds oder des Ammoniakalauns erhalten, bildet es ein weisses amorphes Pulver, welches nur im Knallgasgebläse schmelzbar ist. Krystallisirt wird es erhalten durch Einwirkung von Borsäure-Anhydrid auf Fluoraluminium bei Weissglühhitze und durch anhaltendes Erhitzen des amorphen Oxyds mit Borax. In krystallisirtem Zustande ist es nächst dem Diamant und Bor der härteste Körper. Das natürliche und das stark geglühte Oxyd ist in Säuren fast vollständig unlöslich und kann nur durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium oder mit Kalihydrat und nachheriges Behandeln mit Wasser in Lösung gebracht werden.

Chromoxyd Cr^2O^3. Entsteht durch Glühen des Hydroxyds, des Chromsäure-Anhydrids und des sauren chromsauren Ammoniums. Lässt sich am leichtesten darstellen durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen saurem chromsaurem Kalium und Schwefel, oder von gleichen Theilen desselben Salzes und Salmiak oder von 4 Th. des Salzes und 1 Th. Stärke. In allen Fällen wird die Masse mit Wasser ausgelaugt, wobei das Chromoxyd zurückbleibt, bei Anwendung von Stärke muss die demselben beigemengte Kohle durch nachheriges Glühen an der Luft entfernt werden. — So dargestellt bildet es ein heller oder dunkler grün gefärbtes, amorphes Pulver. In dunkelgrünen, fast schwarzen, stark glänzenden, sehr harten hexagonalen Krystallen wird es erhalten, wenn die Dämpfe von Chromoxychlorid durch eine glühende Röhre geleitet werden; in grünen Krystallflittern, wenn ein Gemisch von gleichen Theilen saurem chromsaurem Kalium und Kochsalz unter einer Decke von Kochsalz stark geglüht und die Masse nachher mit Wasser ausgelaugt wird, oder wenn saures chromsaures Kalium in einem Strom von trocknem Chlorgas stark geglüht und nachher mit Wasser behandelt wird. Es schmilzt nur im stärksten Gebläsefeuer und erstarrt krystallinisch. Das stark

Digitized by Google

geglühte Oxyd ist in Säuren fast ganz unlöslich. Es ertheilt Glasflüssen eine schön grüne Farbe.

Mangansuperoxyd MnO^2. Kommt als *Braunstein* oder *Pyrolysit* in schwarzen oder dunkelgrauen, säulenförmigen oder spiessigen rhombischen Krystallen und in faserigen oder derben Massen vor. Wird künstlich erhalten durch wiederholtes Behandeln des reinen Oxydoxyduls mit heisser conc. Salpetersäure. — Verwandelt sich bei schwacher Glühhitze unter Abgabe von $^1/_4$ seines Sauerstoffgehaltes in Manganoxyd, bei starker Glühhitze unter Abgabe von $^1/_3$ in Manganoxydoxydul (s. Darstellung von Sauerstoff S. 23). Löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung als Chlorür auf (s. Darstellung von Chlor S. 28). Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht darauf ein. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure verwandelt es sich unter Abgabe von Sauerstoff in schwefelsaures Mangan. Bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 27), von Oxalsäure oder anderen leicht oxydirbaren Körpern löst es sich schon in verdünnten Säuren.

Hydroxyde.

Eisenhydroxydul (Eisenoxydulhydrat) $Fe(OH)^2$ und **Manganhydroxydul** (Manganoxydulhydrat) $Mn(OH)^2$ werden durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu den luftfreien Lösungen der Oxydulsalze beider Metalle als weisse, sehr unbeständige Niederschläge gefällt. Die Eisenverbindung färbt sich bei Luftzutritt erst grün, dann schwarz und schliesslich rothbraun, die Manganverbindung dunkelbraun. Beide Hydroxyde sind in Ammoniaksalzen löslich, die Eisenverbindung schwer, die Manganverbindung leicht; sie werden deshalb durch Ammoniak nicht vollständig und die Manganverbindung bei Gegenwart von viel Salmiak gar nicht gefällt.

Eisenhydroxyde. Das normale Hydroxyd $Fe(OH)^3$ (oder $Fe^2(OH)^6$ s. S. 309, Note) wird aus einer Eisenchloridlösung

Digitized by Google

durch Ammoniak als ein rothbrauner, voluminöser, in Wasser und Alkalien unlöslicher Niederschlag gefällt. Beim Erhitzen auf 100⁰ und bei längerem Kochen mit Wasser wird es dichter und dunkler braun, indem es unter Abgabe von Wasser in andere Hydroxyde $Fe^2O^5H^4 = O{<}^{Fe(OH)^2}_{Fe(OH)^2}$, $FeO^2H = FeO.OH$ etc. übergeht. Bei stärkerem Erhitzen für sich oder bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 160—170⁰ spaltet es sich in Wasser und Eisenoxyd.

Eisenhydroxyde von verschiedener Zusammensetzung kommen in der Natur vor und sind sehr geschätzte Eisenerze. Die wichtigeren sind: *Pyrrhosiderit* (Nadeleisenstein, Göthit) $FeO.OH$, *Gelbeisenstein* (in unreinem Zustande Thoneisenstein, Raseneisenstein genannt) $Fe^2O(OH)^4$, *Brauneisenstein* $Fe^4O^3(OH)^6$.

Eine Lösung von Eisenchlorid oder essigsaurem Eisenoxyd löst frisch gefälltes Eisenhydroxyd in grosser Menge auf. Wird eine solche Lösung in einem unten mit Thierblase oder Pergamentpapier verschlossenen Gefäss (Dialysator) in ein grösseres Gefäss mit Wasser gesetzt und letzteres von Zeit zu Zeit erneuert, so diffundirt alles Eisensalz in das Wasser und es bleibt eine tiefrothe wässrige Lösung von *löslichem Eisenhydroxyd* im Dialysator zurück. Aus dieser Lösung wird durch Zusatz von kleinen Mengen von Salzen, Säuren oder Alkalien gallertartiges Hydroxyd gefällt.

Ein dem Magneteisen entsprechendes Hydroxyd (Oxydoxydulhydrat) scheidet sich als ein körniges, braunschwarzes, magnetisches Pulver ab, wenn von einer Lösung von Eisen in Schwefelsäure zwei Dritttheile mit Salpetersäure oxydirt, nach dem Erkalten das andere Drittheil hinzugesetzt, dann mit überschüssigem Ammoniak gefällt und darauf rasch erwärmt wird. Derselbe Niederschlag wird auch aus einer Lösung des Oxyduloxyds in Salzsäure durch Ammoniak erhalten.

Manganhydroxyde. Das Hydroxyd $Mn(OH)^3$ bildet sich, wenn das Hydroxydul oder eine mit Salmiak und überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung eines Mangansalzes längere Zeit mit der Luft in Berührung ist. — Braunschwarzes Pulver.

Digitized by Google

Wird von kalter Salzsäure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst, die sich beim Erwärmen rasch unter Chlorentwicklung entfärbt. In Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. — Das Hydroxyd MnO.OH kommt natürlich, als *Manganit*, in dunkelgrauen oder eisenschwarzen rhombischen Säulen vor.

Hydroxyde, welche dem Superoxyd entsprechen, von wechselnder Zusammensetzung entstehen, wenn Lösungen von unterchlorigsauren Salzen zu Lösungen von Mangansalzen gesetzt werden oder durch eine mit überschüssigem kohlensaurem Natrium versetzte Mangansalzlösung Chlorgas geleitet wird.

Aluminiumhydroxyde (Thonerdehydrate). Das Hydroxyd $Al(OH)^3$ kommt als *Hydrargillit* in kleinen hexagonalen Krystallen am Ural und in Brasilien vor und wird durch Zusatz von Ammoniak zu einer Aluminiumsalzlösung als ein weisser, amorpher, gallertartiger Niederschlag erhalten, der frisch bereitet, in Säuren, Kali- und Natronlauge leicht löslich ist und sich aus der Lösung in Alkalien beim Stehen an der Luft, in Folge von Kohlensäure-Absorption zuweilen in Krystallen abscheidet. Beim Trocknen in der Wärme und auch bei längerem Stehen unter Wasser wird es in Säuren und Alkalien schwer löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen spaltet es sich in Wasser und das Hydroxyd AlO.OH, welches in der Natur als *Diaspor* in rhombischen Krystallen vorkommt. Ein unreines, Kieselsäure- und Eisen-haltiges Hydroxyd kommt als *Bauxit* in der Natur vor.

Eine wässrige Lösung von *löslichem Aluminiumhydroxyd* wird auf ähnliche Weise wie die Eisenverbindung erhalten.

Das Aluminiumhydroxyd hat die merkwürdige Eigenschaft organische Farbstoffe aus ihren Lösungen fest haftend auf sich niederzuschlagen. Darauf beruht seine Anwendung in der Färberei zur Darstellung von Farblacken und als Beizmittel.

Chromhydroxyde. Aus einer reinen Chromsalzlösung, die frei von Alkalisalzen ist, wird durch Zusatz von Ammoniak ein hellblaues Hydroxyd gefällt, welches nach dem Trocknen

Digitized by Google

über Schwefelsäure die Zusammensetzung $Cr(OH)^3 + 2H^2O$ hat und bei längerem Verweilen im Vacuum die beiden Mol. Wasser fast vollständig verliert. Die grünen Niederschläge, welche durch Kali- oder Natronlauge in Chromsalzlösungen entstehen, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich sind und aus dieser Lösung durch Kochen wieder gefällt werden, sind kein reines Hydroxyd, sondern enthalten Alkali, welches durch Waschen mit siedendem Wasser nicht entfernt werden kann. — Bei längerem Erhitzen in einem Wasserstoffstrom auf 220⁰ geht das normale Hydroxyd in das Hydroxyd CrO.OH über, welches als blaues oder blaugraues, in siedender verdünnter Salzsäure unlösliches Pulver zurückbleibt.

Beim Erhitzen an der Luft auf 200⁰ wird das Hydroxyd $Cr(OH)^3 + 2H^2O$ unter Wasserverlust und Aufnahme von Sauerstoff in ein schwarzes Pulver von nicht constanter Zusammensetzung verwandelt. Aehnliche sauerstoffreichere Hydroxyde (*Chromsuperoxyd, chromsaures Chromoxyd*) entstehen durch unvollständige Reduction der Chromsäure und durch Fällen von Chromoxydsalzen mit chromsaurem Kalium.

c. Metallverbindungen der Oxyde (Aluminate etc.).

Die Hydroxyde MO.OH der vier Elemente verhalten sich gegen Basen, wie schwache einbasische Säuren. Durch Ersetzung des Wasserstoffatoms in ihnen durch andere Metalle entstehen salzartige Verbindungen. Die Löslichkeit der Hydroxyde von Aluminium und Chrom in Kali- und Natronlauge beruht auf der Bildung derartiger Verbindungen.

Kaliumaluminat AlO.OK und **Natriumaluminat** AlO.ONa (oder $Al(ONa)^3$) bilden sich beim Lösen des Hydroxyds in Kali- und Natronlauge und können aus dieser Lösung durch vorsichtiges Verdampfen oder durch Zusatz von Alkohol abgeschieden werden. Die Kaliumverbindung lässt sich in Krystallen erhalten, die Natriumverbindung ist weiss und amorph. In wässriger Lösung werden sie durch Kohlensäure unter Abscheidung des Hydroxyds zersetzt, aber beim Schmelzen von Thonerde mit

Digitized by Google

kohlensaurem Kalium oder Natrium wird umgekehrt die Kohlensäure ausgetrieben und es bilden sich Aluminate.

Viele derartige Verbindungen kommen in der Natur vor. Der *Magneteisenstein* $Fe^3O^4 = \begin{matrix}FeO.O\\FeO.O\end{matrix}Fe$ (S. 332), der *Franklinit* (Magneteisen, in welchem das Eisen theilweise durch Mangan und Zink ersetzt ist, reguläre Octaëder), der *Hausmannit* $Mn^3O^4 = \begin{matrix}MnO.O\\MnO.O\end{matrix}Mn$ (S. 332) sind solche Verbindungen.

Ferner gehören hierher: die *Spinelle* (Pleonast, Sapphirin, Chlorospinell etc.), regulär krystallisirte Mineralien, die im Wesentlichen Magnesium-Aluminat $\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}Mg$ sind, in denen aber häufig ein Theil des Aluminiums und des Magnesiums durch Eisen ersetzt ist; der *Gahnit* $\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}Zn$ reguläre Krystalle, der *Chrysoberyll* $\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}Be$ rhombische Krystalle und der *Chromeisenstein* $\begin{matrix}CrO.O\\CrO.O\end{matrix}Fe$ reguläre Krystalle oder meistens derbe Massen, das wichtigste Chromerz, oft ist darin ein Theil des Chroms durch Aluminium und ein Theil des Eisens durch Magnesium ersetzt.

Künstlich lassen sich die Spinelle krystallisirt erhalten, wenn man Chloraluminium dampfförmig über erhitztes Magnesium- oder Zinkoxyd leitet oder wenn man die gemischten Oxyde mit Borsäure mehrere Tage auf Weissglühhitze erhitzt. Auf die letztere Weise sind auch die Verbindungen $(CrO^2)^2Mn$, sehr harte, eisengraue Octaëder und $(CrO^2)^2Zn$, glänzende schwarzgrüne Octaëder, dargestellt worden.

d. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

1. Den Chlorüren entsprechende Salze (Oxydulsalze).

Salze, in welchen die Metalle als zweiwerthige Elemente fungiren, sind eigentlich nur vom Eisen und Mangan, vom Chrom kaum und vom Aluminium gar nicht bekannt.


Digitized by Google

Salpetersaures Eisen $(NO^3)^2Fe + 6H^2O$. Eisen und Schwefeleisen lösen sich in verdünnter Salpetersäure unter Bildung dieses Salzes auf (bei Anwendung von metallischem Eisen entsteht zugleich salpetersaures Ammonium, s. S. 66). Aus der sehr vorsichtig verdunsteten Lösung scheidet es sich nur bei Winterkälte in Krystallen ab, die sehr unbeständig sind und an der Luft sich rasch in ein rothbraunes Pulver verwandeln.

Salpetersaures Mangan $(NO^3)^2Mn + 6H^2O$. Durch Auflösen des kohlensauren Salzes in Salpetersäure. Schwierig in guten Krystallen zu erhalten. Sehr zerfliesslich und leicht zersetzbar.

Kohlensaures Eisen CO^3Fe. Kommt als *Spatheisenstein* in farblosen oder gelben hexagonalen Krystallen natürlich vor und bildet in sehr unreinem Zustande den thonigen Sphärosiderit. Gelöst in Kohlensäure-haltigem Wasser ist es in den natürlichen Eisenwassern (Stahlbrunnen) enthalten. In einer Eisenchlorür- oder Eisenvitriollösung wird durch kohlensaure Alkalien ein weisser Niederschlag erzeugt, der sich an der Luft und in lufthaltigem Wasser aber rasch dunkel färbt und schliesslich ganz in Eisenhydroxyd übergeht.

Kohlensaures Mangan CO^3Mn. Kommt, aber selten rein, in der Regel Eisen-, Magnesium- und Calcium-haltig, als *Manganspath* in rosenrothen hexagonalen Krystallen vor. Wird aus den Salzlösungen durch kohlensaure Alkalien als ein weisses Pulver gefällt, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nur langsam verändert und bräunt.

Schwefelsaures Eisen (Eisenvitriol) $SO^4Fe + 7H^2O$. Wird im Grossen aus Kiesen (s. Schwefeleisen), die man in angefeuchtetem Zustande längere Zeit an der Luft liegen lässt und dann mit Wasser auslaugt und als Nebenproduct bei manchen chemischen Operationen, besonders bei der Schwefelwasserstoff-Bereitung (s. S. 47) gewonnen. Lässt sich am leichtesten rein darstellen durch Behandeln von überschüssigem Eisen mit verdünnter Schwefelsäure. — Grosse, hellblaue monokline Krystalle, die an trockner Luft verwittern.

Digitized by Google

In $1^1/_2$ Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $^1/_3$ Th. von 100° löslich. Verliert bei etwas über 100° leicht 6 Mol. Wasser, das siebente erst bei 300°. Das wasserfreie Salz ist weiss, pulverig und zersetzt sich bei Glühhitze in Eisenoxyd, Schwefelsäure- und Schwefligsäure-Anhydrid (s. rauchende Schwefelsäure S. 56). In feuchtem Zustande und in Lösung absorbirt der Eisenvitriol Sauerstoff aus der Luft und färbt sich braun.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle liefert es monoklin krystallisirende, mit den entsprechenden Verbindungen in der Magnesiumgruppe isomorphe, luftbeständige Doppelsalze: $(SO^4)^2FeK^2 + 6H^2O$, $(SO^4)^2Fe(NH^4)^2 + 6H^2O$.

Aus Lösungen, welche gleichzeitig die schwefelsauren Salze von Magnesium, Zink, Kupfer etc. enthalten, scheiden sich Krystalle ab, die neben Eisen wechselnde Mengen der anderen Metalle enthalten (s. Kupfervitriol S. 274).

Schwefelsaures Mangan SO^4Mn. Um es aus Braunstein darzustellen, wird dieser, in fein zerriebenem Zustande mit conc. Schwefelsäure zum dicken Brei angerührt, in einem hessischen Tiegel längere Zeit gelinde und schliesslich, um die überschüssige Schwefelsäure zu verflüchtigen und das schwefelsaure Eisen zu zersetzen, kurze Zeit zum Rothglühen erhitzt. Aus der erkalteten Masse wird es durch Wasser ausgezogen. — Krystallisirt aus wässriger Lösung unter 6° in hellrothen, monoklinen Krystallen mit 7 Mol. Krystallwasser (wie Eisenvitriol), bei gewöhnlicher Temperatur in röthlichen, triklinen Krystallen mit 5 Mol. Krystallwasser (wie Kupfervitriol S. 273), zwischen 20 und 30° in grossen, monoklinen Säulen mit 4 Mol. Krystallwasser. Beim Verdunsten der Lösung in der Hitze scheidet sich ein fast farbloses, in Wasser ziemlich schwer lösliches Krystallpulver mit noch geringerem Wassergehalt ab.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle liefert es wie das Eisensalz monoklin krystallisirende Doppelsalze mit 6 Mol. Krystallwasser.

Schwefelsaures Chrom SO^4Cr ist nicht bekannt. Ein *Ka-*

Digitized by Google

lium-Doppelsalz desselben $(SO^4)^2CrK^2 + 6H^2O$, welches den entsprechenden Eisen- und Manganverbindungen völlig analog ist, krystallisirt aus einer mit schwefelsaurem Kalium versetzten Lösung von Chromchlorür auf Zusatz von Alkohol in verschlossenen Gefässen allmählich in blauen monoklinen Krystallen.

Unterschwefelsaures Mangan $S^2O^6Mn + 3H^2O$. Bildet sich, wenn in kaltes Wasser, in welchem fein zerriebener Braunstein suspendirt ist, unter öfterem Umschütteln und guter Abkühlung Schwefligsäure-Anhydrid eingeleitet wird. — Hellrothe, leicht lösliche Krystalle. Dient als Ausgangspunct für die Bereitung aller anderen unterschwefelsauren Salze.

Phosphorsaures Eisen. Das *neutrale Salz* $(PO^4)^2Fe^3 + 8H^2O$ kommt in dünnen, blauen oder schwärzlich grünen monoklinen Blättchen, theilweise in Oxydsalz verwandelt, als *Vivianit* vor. Dasselbe Salz wird durch phosphorsaures Natrium aus einer Eisenvitriollösung als ein weisser, amorpher Niederschlag gefällt, der sich an der Luft in Folge von Oxydation blau färbt.

Phosphorsaures Mangan. Das *neutrale Salz* $(PO^4)^2Mn^3 + 7H^2O$ scheidet sich auf Zusatz von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium zu einer Mangansalzlösung als ein weisser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab. — Das *einfach-saure Salz* $PO^4HMn + 3H^2O$ wird wie das entsprechende Kobaltsalz (s. S. 300) dargestellt. Es bildet hellrothe, glänzende, rhombische Prismen. — Das *zweifach-saure Salz* $(PO^4H^2)^2Mn + 2H^2O$ krystallisirt aus der Lösung eines der beiden vorigen Salze in überschüssiger Phosphorsäure in farblosen, in Wasser leicht löslichen prismatischen Krystallen.

Aus einer mit Salmiak versetzten Manganlösung scheidet gewöhnliches phosphorsaures Natrium *phosphorsaures Mangan-Ammonium* $PO^4Mn(NH^4) + H^2O$ als seideglänzenden, krystallinischen Niederschlag ab. Dasselbe Salz bildet sich auch, wenn eine Lösung von überschüssigem phosphorsaurem Natrium-Ammonium (S. 159) mit einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Mangan versetzt und zum Sieden erhitzt wird.

Digitized by Google

Kieselsaures Eisen SiO^4Fe^2. Kommt als *Fayalit* natürlich vor, ist in den Hohofenschlacken enthalten und bildet den Hauptbestandtheil der Frischschlacken. Ausserdem ist das Eisen in grösserer oder geringerer Menge Bestandtheil der meisten natürlich vorkommenden Silicate, in welchen es, wie z. B. im Olivin SiO^4Mg^2 (S. 234), häufig einen Theil der andern Metalle ersetzt.

Kieselsaures Mangan. Kommt wasserfrei als *Tephroit* SiO^4Mn^2 und als *Rhodonit* (rother Mangankiesel) SiO^3Mn und wasserhaltig als *schwarzer Mangankiesel* vor.

2. Den Chloriden entsprechende Salze (Oxydsalze).

Nur vom Eisen, Aluminium und Chrom genau bekannt, das Mangan hat nur sehr geringe Neigung solche Salze zu bilden. In diesen Salzen ist der Wasserstoff der Säuren entweder durch die dreiwerthigen (resp. zwei zusammen sechswerthige s. S. 309, Note) Metallatome oder durch die einwerthigen Gruppen MO ersetzt.

Salpetersaures Eisen $(NO^3)^3Fe$ (oder $(NO^3)^6Fe^2$). Krystallisirt aus der vorsichtig verdunsteten Lösung von Eisen in conc. Salpetersäure entweder in wasserhellen, würfelförmigen Krystallen mit 6 Mol. Krystallwasser oder in farblosen, monoklinen Prismen mit 9 Mol. Krystallwasser. In Wasser sehr leicht, in Salpetersäure schwer löslich. Aus der rothbraunen wässrigen Lösung scheiden sich beim Kochen braune, in Wasser unlösliche basische Salze ab.

Salpetersaures Aluminium $(NO^3)^3Al + 9H^2O$. Krystallisirt aus der Lösung des Hydroxyds in Salpetersäure nach dem Verdunsten in zerfliesslichen monoklinen Prismen.

Salpetersaures Chrom $(NO^3)^3Cr + 9H^2O$. Rothe, leicht lösliche monokline Krystalle.

Digitized by Google

Kohlensaure Salze von bestimmter Zusammensetzung sind nicht bekannt. Aus den Lösungen der Chloride oder Oxydsalze werden durch die kohlensauren Alkalisalze in der Kälte Niederschläge gefällt, die nur sehr wenig Kohlensäure enthalten, in der Hitze reine Hydroxyde.

Schwefelsaures Eisen $(SO^4)^3Fe^2$. Kommt in hexagonalen Krystallen mit 9 Mol. Wasser in Chile als *Coquimbit* zugleich mit anderen, basischen Salzen vor. Wird erhalten, wenn eine Lösung von Eisenoxyd in Schwefelsäure verdampft wird, oder eine Lösung von 10 Th. Eisenvitriol mit 4 Th. conc. Schwefelsäure vermischt und dann heiss so lange mit kleinen Mengen von Salpetersäure versetzt wird, bis eine Probe mit rothem Blutlaugensalz keine blaue Fällung mehr giebt. Beim Eindampfen bleibt das Salz wasserfrei als weisse Masse zurück. In Wasser langsam mit rothbrauner Farbe löslich, in conc. Schwefelsäure unlöslich. Wird die Lösung mit zur völligen Zersetzung ungenügenden Mengen von Ammoniak, Kali- oder Natronlauge versetzt, so scheiden sich braune, unlösliche basische Salze von wechselnder Zusammensetzung ab. Aehnliche Verbindungen setzen sich aus einer Eisenvitriollösung beim Stehen an der Luft ab[1].

Schwefelsaures Mangan $(SO^4)^3Mn^2$. Wenig bekannt. Wird als grünes Pulver erhalten, wenn die dem Superoxyd entsprechenden Hydroxyde (S. 336) mit conc. Schwefelsäure übergossen werden. Zerfliesst an der Luft, giebt mit wenig Wasser eine kirschrothe Lösung, aus welcher beim Erwärmen und auch beim Zusatz von mehr kaltem Wasser ein brauner Niederschlag gefällt wird.

Schwefelsaures Aluminium $(SO^4)^3Al^2 + 18H^2O$. Kommt in

---

1) In diesen sogenannten basischen Salzen scheint der Wasserstoff der Säure ganz oder theilweise durch die Gruppe FeO ersetzt zu sein.



der Natur zuweilen als *Haarsalz* vor. Wird im Grossen durch Auflösen des eisenfreien Hydroxyds (aus Kryolith S. 324 oder Bauxit S. 336 bereitet) in Schwefelsäure oder durch Zersetzen von Thon mit Schwefelsäure bereitet. — Farblose, dünne, biegsame, perlmutterglänzende Blättchen. In Wasser sehr leicht löslich. Schmilzt beim Erhitzen zuerst in seinem Krystallwasser und verwandelt sich bei fortgesetztem Erhitzen in eine leichte poröse Masse von wasserfreiem Salz.

Amorphe, unlösliche basische Salze entstehen, wenn die Lösung des neutralen Salzes mit dem Hydroxyd digerirt oder mit einer ungenügenden Menge von Ammoniak versetzt wird. Mehrere solcher basischer Salze (z. B. der *Aluminit* $SO^4(AlO)^2 + 9H^2O$) kommen in der Natur vor.

Schwefelsaures Chrom $(SO^4)^3Cr^2 + 18H^2O$. Wird durch Auflösen von 8 Th. des bei 100⁰ getrockneten Hydroxyds in 9 Th. conc. Schwefelsäure bereitet. Die anfänglich grüne Lösung liefert keine Krystalle, aber allmählich färbt sie sich violett und erstarrt dann zu einer violetten Krystallmasse. Es kann durch Auflösen in kaltem Wasser und vorsichtigen Zusatz von Alkohol gereinigt werden. — Blaue, octaëdrische Krystalle. In kaltem Wasser mit violetter Farbe löslich und aus dieser Lösung durch Alkohol fällbar. Beim Erhitzen färbt sich die violette Lösung unter Zersetzung des darin enthaltenen Salzes grün, wird dann durch Alkohol nicht gefällt und hinterlässt beim Verdampfen eine grüne amorphe Masse. Bei längerem Stehen der grünen Lösung ändert sie ihre Farbe wieder in Violett und giebt dann mit Alkohol wieder einen Niederschlag von neutralem Salz.

Basische Salze werden in derselben Weise, wie vom schwefelsauren Aluminium erhalten.

Alaune. Die schwefelsauren Salze vereinigen sich mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle zu Doppelsalzen, die nach der allgemeinen Formel

Digitized by Google

$$(SO^4)^2MA + 12H^2O = \left.\begin{matrix} SO^2\begin{cases}O\\O\end{cases} \\ SO^2\begin{cases}O\\O.A\end{cases}\end{matrix}\right\} M + 12H^2O$$ [1] (M = Eisen, Mangan, Aluminium oder Chrom, A = Alkalimetall oder Ammonium) zusammengesetzt sind. Alle diese Salze krystallisiren in regulären Octaëdern und enthalten 12 Mol. Wasser.

Schwefelsaures Aluminium-Kalium (Alaun, Kalialaun) $(SO^4)^2AlK + 12H^2O$. Krystallisirt aus gemischten Lösungen beider Salze. Bildet sich in der Natur, besonders in vulkanischen Gegenden, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aluminium-Kalium-Silicate und wird in manchen Gegenden durch Auslaugen solcher vulkanischer Erde gewonnen. Wird ferner gewonnen aus dem in der Natur, besonders bei Tolfa in Italien und in Ungarn in grösserer Menge vorkommenden *Alaunstein* (*Alunit*, wahrscheinlich $SO^4(AlO)K + SO^4(AlO)^2 + 3H^2O$). Dieser wird schwach geglüht (gebrannt), dann mit Wasser befeuchtet liegen gelassen und schliesslich mit heissem Wasser ausgelaugt. Dabei geht Alaun in die Lösung und es bleibt Thonerde zurück. Häufiger noch wird er im Grossen aus *Alaunerde* oder *Alaunschiefer* (Thon, der mit Schwefeleisen, Braunkohle und andern organischen Resten innig durchsetzt ist) bereitet. Die Alaunerde lässt man lange Zeit an der Luft liegen, wobei durch Oxydation des Schwefeleisens schwefelsaures Eisen und freie Schwefelsäure entsteht, welche ihrerseits zersetzend auf das kieselsaure Aluminium einwirkt und schwefelsaures Salz bildet; der Alaunschiefer wird in der Regel erst geröstet und dann mit Wasser befeuchtet, an der Luft liegen gelassen. Schliesslich wird die Masse mit Wasser ausgelaugt und wenn viel Eisenvitriol in der Lösung ist, dieser grossentheils durch Eindampfen und Krystallisirenlassen entfernt. In der Mutterlauge wird schwefelsaures Kalium oder Chlorkalium in der Hitze aufgelöst. Beim Erkalten unter

1) Oder $(SO^4)^4M^2A^2 + 24H^2O$, wenn die Elemente dieser Gruppe als vierwerthige angenommen werden (vergl. S. 309, Note).

Digitized by Google

beständigem Umrühren scheidet sich der Alaun in sehr kleinen Krystallen (Alaunmehl) ab. Durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren wird er gereinigt. — Grosse, farblose und durchsichtige reguläre Octaëder, in der Regel mit Würfelflächen. Aus Lösungen, die freies Kalihydrat oder Ammoniak enthalten, krystallisirt er bei niedriger Temperatur in Würfeln. In 7—8 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $^1/_3$ Th. von 100^0 löslich. Die Lösung reagirt schwach sauer. Verwittert über Schwefelsäure und verliert dabei 9 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, verliert dieses bei höherer Temperatur vollständig und hinterlässt eine weisse, voluminöse Masse von wasserfreiem Salz (gebrannter Alaun), welches sich in Wasser nur langsam wieder löst.

Schwefelsaures Aluminium-Natrium (Natronalaun) $(SO^4)^2AlNa + 12H^2O$, **-Ammonium** (Ammoniakalaun) $(SO^4)^2Al(NH^4) + 12H^2O$, **-Cäsium** $(SO^4)^2AlCs + 12H^2O$ und **-Rubidium** $(SO^4)^2AlRb + 12H^2O$ werden wie das Kaliumsalz dargestellt und krystallisiren wie dieses in farblosen, durchsichtigen regulären Octaëdern. Von ihnen ist der *Ammoniakalaun* dem Kalialaun am ähnlichsten, so dass er äusserlich nicht davon zu unterscheiden ist; auch seine Löslichkeit in Wasser ist ungefähr dieselbe. Er wird gleichfalls im Grossen dargestellt. Der Alaun des Handels ist bald Kali-, bald Ammoniak-Alaun. — Der *Natronalaun* ist leichter löslich in Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr in dem gleichen Gewicht. — *Rubidium-* und *Cäsiumalaun* dagegen sind schwerer löslich als der Kalialaun. 100 Th. Wasser, die bei 17^0 13,5 Th. Kalialaun lösen, lösen bei derselben Temperatur nur 2,27 Th. Rubidium-, und nur 0,619 Th. Cäsiumalaun.

Schwefelsaures Eisen-Kalium (Eisen-Kalialaun) $(SO^4)^2FeK + 12H^2O$ und **-Ammonium** (Eisen-Ammoniakalaun) $(SO^4)^2FeNH^4 + 12H^2O$ krystallisiren aus den gemischten Salzlösungen in farblosen oder blassvioletten, durchsichtigen Octaëdern. Das Kaliumsalz ist wenig beständig und wird bei gelindem Erwärmen für sich oder in wässriger Lösung zersetzt. Das Am-

Digitized by Google

moniumsalz ist beständiger und leicht in grossen Krystallen zu erhalten.

Die *Manganalaune* sind sehr unbeständig und wenig bekannt.

Schwefels. Chrom-Kalium (Chromalaun) $(SO^4)^2CrK + 12H^2O$. Wird am leichtesten erhalten durch Zusatz von Alkohol zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von saurem chromsaurem Kalium oder durch Sättigen derselben Lösung mit Schwefligsäure-Anhydrid. — Tief purpurrothe, im auffallenden Licht fast schwarze Octaëder. In Wasser mit violettrother Farbe löslich. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung grün und liefert dann auf Zusatz von Alkohol und beim Verdunsten keinen Chromalaun, sondern hinterlässt eine grüne Masse. Erst nach längerem Stehen wird die grüne Lösung wieder violett und liefert dann wieder Krystalle von Chromalaun (vergl. schwefelsaures Chrom S. 344).

Die *Ammoniumverbindung*, welche auf dieselbe Weise aus saurem chromsaurem Ammonium leicht zu erhalten ist, gleicht völlig dem Kaliumsalze.

Phosphorsaures Eisen PO^4Fe. Entsteht beim Vermischen einer Eisenchloridlösung mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium als weisser, wasserhaltiger Niederschlag. In Säuren leicht löslich, in Essigsäure aber unlöslich.

Phosphorsaures Aluminium. Das *neutrale Salz* $PO^4Al + 4H^2O$ kommt natürlich als *Gibbsit* vor und bildet sich, wenn eine Aluminiumsalzlösung mit phosphorsaurem Natrium versetzt wird als ein gallertartiger, weisser, wasserhaltiger Niederschlag. In Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, und in Kali- und Natronlauge, aber nicht in Ammoniak löslich.

Ausserdem finden sich in der Natur verschiedene *basische* Salze, deren Constitution nicht völlig klar ist: *Wawellit* $2(PO^4Al) + Al(OH)^3 + 5H^2O$ (oder $\begin{matrix}PO^4\\PO^4\end{matrix}Al(AlO)^2H + 6H^2O$), farblose oder durch fremde Körper gefärbte, rhombische Krystalle;

Digitized by Google

Kapnicit $2(PO^4Al) + Al(OH)^3 + 4H^2O$ (oder $(PO^4)^2Al(AlO)^2H + 5H^2O$) amorph; *Kalaït* (*Türkis*, wenn durch Kupfer blau gefärbt) $PO^4Al + AlO.OH + 2H^2O$ (wahrscheinlich $PO^4H(AlO)^2 + 2H^2O$) amorph; *Peganit* $PO^4Al + AlO.OH + 2^1/_2H^2O$ (wahrscheinlich $PO^4H(AlO)^2 + 2^1/_2H^2O$) rhombische Krystalle.

Phosphorsaures Chrom PO^4Cr. Bläulich grüner Niederschlag, der sich gegen Lösungsmittel wie die Aluminiumverbindung verhält.

Kieselsaures Eisen. Kommt als *Anthosiderit* $(SiO^3)^2HFe$ in der Natur in feinfaserigen oder strahligen Massen vor. Ist Bestandtheil vieler natürlich vorkommender Silicate.

Kieselsaures Aluminium. Kommt ausserordentlich verbreitet in der Natur vor. Wasserfrei bildet es den *Cyanit* (Disthen) $SiO^5Al^2 = SiO^3(AlO)^2$, farblose oder bläuliche monokline Krystalle und den gleich zusammengesetzten aber rhombisch krystallisirten *Andalusit* und *Sillimanit*. Wasserhaltig bildet es den *Kaolin* (Porzellanthon) und in unreinem Zustande den *Thon*, die durch Zersetzung des Feldspaths und ähnlicher Mineralien entstanden sind.

Doppelsilicate von Aluminium und anderen Metallen kommen ausserordentlich zahlreich in der Natur vor. Ihre Zusammensetzung ist keine sehr einfache, die meisten sind Salze von Polykieselsäuren (s. S. 118) oder es werden mehrere Molecüle Kieselsäure durch das dreiwerthige Aluminiumatom zusammengehalten. Ihre nähere Betrachtung ist Gegenstand der Mineralogie. Hier sollen nur einige der wichtigeren aufgeführt werden. *Aluminium-Kalium-Silicate* bilden den regulär krystallisirten *Leucit* $(SiO^3)^2AlK$ [1]) und den monoklin krystallisirten *gemeinen Feldspath* (Orthoklas) Si^3O^8AlK [2]). In ihnen ist das Kalium häufig zum Theil durch Natrium oder

---

1) $\begin{array}{l} SiO\left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. \\ SiO\left\{\begin{array}{l}O\\OK\end{array}\right. \end{array}$ (die drei O an Al gebunden: $\left.\begin{array}{l}O\\O\\O\end{array}\right\}Al$)

2) $\begin{array}{l} SiO\left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Al \\ O<\begin{array}{l}SiO.O\\SiO.OK\end{array} \end{array}$ (SiO.O ebenfalls an Al gebunden)

Calcium ersetzt. Von den übrigen Feldspathen ist der triklin krystallisirte *Albit* Si^3O^8AlNa dem Orthoklas ähnlich zusammengesetzt und enthält nur Natrium an der Stelle von Kalium, die übrigen haben complicirtere Zusammensetzung, z. B. *Oligoklas* $Si^9O^{26}Al^4K^4$, *Labrador* $Si^3O^{10}Al^2K^2$ [1]), *Anorthit* (Kalkfeldspath) $Si^2O^8Al^2Ca$ [2]). — Silicate von Aluminium und Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium etc. sind ferner die verschiedenen *Glimmerarten* (Kaliglimmer, Lithionglimmer, Magnesiaglimmer). Die *Granaten* sind regulär krystallisirte Silicate von der Zusammensetzung $Si^3O^{12}Al^2Ca^3$, in denen aber das Aluminium theilweise oder ganz durch Eisen und das Calcium theilweise oder ganz durch Magnesium, Mangan oder Eisen ersetzt sein kann.

Wasserhaltige Silicate von Aluminium und Kalium, Natrium, Baryum und Calcium sind die *Zeolithe* (Mesotyp, Skolezit, Chabasit, Stilbit, Harmotom, Analcim etc.).

Der *Beryll* (Smaragd, wenn er durch eine kleine Menge Chrom grün gefärbt ist) ist kieselsaures Aluminium-Beryllium $Si^6O^{18}Al^2Be^3$, der *Topas* eine Verbindung von kieselsaurem Aluminium mit Fluoraluminium.

Lasurstein, Ultramarin. In Sibirien, Tibet und China kommt ein prachtvoll blaues, regulär krystallisirtes, als Schmuckstein sehr geschätztes Mineral, *Lasurstein* (lapis lazuli), vor, welches im Wesentlichen aus kieselsaurem Aluminium besteht, aber ausserdem Calcium, Natrium, Schwefelsäure und Schwefel, wahrscheinlich an Natrium gebunden, enthält. Sein Pulver diente früher als sehr kostbare blaue Farbe, *Ultramarin*. Dieselbe Verbindung wird jetzt künstlich im Grossen dargestellt durch Erhitzen von reinem Thon (Kaolin) mit schwefelsaurem Natrium und Kohle, oder mit kohlensaurem Natrium, Kohle und

---

1) $\left.\begin{array}{l} SiO.O^2 \\ SiO.O^2 \end{array}\right\} Al$ $\quad Si \left\{\begin{array}{l} O^2\} Al \\ O^2K^2 \end{array}\right.$

2) $Si\left\{\begin{array}{l} O^2 \\ O^2 \end{array}\right\} Al$ $\quad Si\left\{\begin{array}{l} O^2\} Al \\ O^2Ca \end{array}\right.$

Digitized by Google

Schwefel. So wird eine grüne Masse erhalten, die als *grünes Ultramarin* in den Handel gebracht wird. Diese wird blau, wenn man sie unter Luftzutritt mit Schwefel erhitzt, so dass letzterer zu Schwefligsäure-Anhydrid verbrennt (Blaubrennen des Ultramarins) oder wenn man Chlorgas über sie leitet, oder sie mit Salmiak glüht. Die Zusammensetzung und chemische Constitution des Ultramarins ist nicht genau bekannt. Als wesentliche Bestandtheile enthält es kieselsaures Aluminium und Schwefelnatrium oder Natriumpolysulfide; schwefelsaure Salze und Eisen sind keine nothwendige Bestandtheile. Das Natrium kann darin nicht durch Kalium ersetzt werden. Beim Uebergiessen mit Salzsäure entfärbt es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

e. Säuren und Salze derselben.

Von Eisen, Mangan und Chrom sind ausser den oben beschriebenen Oxyden noch Sauerstoffverbindungen bekannt, die den Character von zweibasischen Säuren besitzen und mit Basen Salze liefern, von denen die neutralen nach der Formel MO^4A^2(M = Eisen, Chrom oder Mangan, A = einwerthiges Metall), den schwefelsauren Salzen analog [1]), zusammengesetzt sind. Vom Mangan sind ausserdem noch die Salze einer anderen einbasischen Säure MnO^4H bekannt.

Eisensäure FeO^4H^2. In freiem Zustande nicht darstellbar. Beim Versuch, sie aus ihren Salzen abzuscheiden, zerfällt sie in Sauerstoff und Eisenhydroxyd.

Eisensaures Kalium FeO^4K^2. Entsteht, wenn durch eine Lösung von Kaliumhydroxyd, in welchem frisch gefälltes Eisenhydroxyd suspendirt ist (am besten zu erhalten, wenn man zu 5 Th. Kaliumhydroxyd in 8 Th. Wasser $^1/_5$ des Volumens

1) Auch die chemische Constitution dieser Salze scheint den schwefelsauren analog zu sein, denn die besser bekannten chromsauren Salze zeigen mit den schwefelsauren auch sonst grosse Aehnlichkeit, sie besitzen meistens dieselben Löslichkeitsverhältnisse, denselben Krystallwassergehalt und dieselbe Krystallform.


Digitized by Google

conc. Eisenchloridlösung unter starkem Umschütteln setzt), ein rascher Chlorstrom geleitet wird, mit der Vorsicht jedoch, dass die Masse sich nicht über 40° erwärmt. Bildet sich ferner, wenn Eisen oder Eisenoxyd mit Salpeter erhitzt oder wenn durch conc. Kalilauge ein electrischer Strom geleitet und dabei als positive Electrode ein Stück Gusseisen benutzt wird. — Kleine, tiefrothe, fast schwarze Krystalle. In Wasser mit intensiv kirschrother Farbe löslich, wird in dieser Lösung aber beim Aufbewahren und bei gelinder Wärme unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zersetzt.

Eisensaures Natrium. Lässt sich wie das Kaliumsalz bereiten und verhält sich wie dieses.

Eisensaures Baryum FeO^4Ba. Wird durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer Lösung des Kaliumsalzes erhalten. — Rother, unlöslicher Niederschlag. Ziemlich beständig, lässt sich mit Wasser auswaschen und selbst ohne Zersetzung auf 100° erhitzen.

Mangansäure MnO^4H^2. Nicht isolirbar. Zersetzt sich beim Freiwerden aus ihren Salzen in Uebermangansäure und ein dem Superoxyd entsprechendes Hydroxyd.

Mangansaures Kalium MnO^4K^2. Bildet sich beim Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Kaliumhydroxyd oder Salpeter. Am leichtesten darstellbar durch Eindampfen eines Gemisches von 10 Th. sehr fein gepulvertem Braunstein mit einer conc. Lösung von 12 Th. Kaliumhydroxyd in einem eisernen Gefäss und Erhitzen der trocknen Masse in einem Strom von Sauerstoff auf Dunkelrothglühhitze; oder durch längeres Erhitzen eines Gemenges von 4 Th. fein zerriebenem Braunstein, 5 Th. Kaliumhydroxyd und $3\frac{1}{2}$ Th. chlorsaurem Kalium auf schwache Rothglühhitze. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung unter möglichstem Abschluss der Luft eingedampft. — Fast schwarze, metallglänzende, rhombische Krystalle, die an der Luft bald

Digitized by Google

matt und dunkelgrün werden. In Wasser leicht mit dunkelgrüner Farbe löslich.

Mangansaures Baryum MnO^4Ba. Wird am leichtesten durch Erhitzen von 1 Th. sehr fein zerriebenem Mangansuperoxyd mit 4 Th. salpetersaurem Baryum und rasches Auswaschen der Masse mit siedendem Wasser erhalten. — Schön grünes, in Wasser unlösliches Pulver.

Chromsäure CrO^4H^2. Nicht bekannt und, wie es scheint, nicht existenzfähig. Beim Freiwerden aus ihren Salzen zersetzt sie sich in Wasser und ihr Anhydrid.

Chromsäure-Anhydrid CrO^3. Ein Volumen einer kalten, conc. Lösung von saurem chromsaurem Kalium wird in $1^1/_2$ Vol. conc. reiner Schwefelsäure gegossen. Beim Erkalten scheidet sich das Anhydrid in langen Prismen ab, die man durch längeres Liegen auf einem Ziegelstein von der anhängenden Mutterlauge möglichst befreit und dann aus Wasser umkrystallisirt. Oder man erwärmt 1 Th. saures chromsaures Kalium mit $3^1/_2$ Th. conc. Schwefelsäure und $2^1/_2$ Th. Wasser bis zur vollständigen Lösung, lässt erkalten, giesst nach längerem Stehen die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen sauren schwefelsauren Kalium ab und setzt zu derselben noch 4 Th. conc. Schwefelsäure, wodurch das Anhydrid in rothen Flocken gefällt wird. Man erwärmt, setzt vorsichtig so viel Wasser zu, als zur Lösung erforderlich ist und lässt erkalten. Das auskrystallisirte Anhydrid wird behufs seiner Reinigung in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit conc. Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt, dann verdunstet, krystallisiren gelassen und die Krystalle auf Ziegelsteinen getrocknet. Es lässt sich auch erhalten durch Digestion von chromsaurem Blei mit dem doppelten Gewicht conc. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Abgiessen vom schwefelsauren Blei und Verdunsten der Lösung.

Rothe rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser zu einer in conc. Zustande braunrothen, in verdünntem gelb-

Digitized by Google

rothen Flüssigkeit. An feuchter Luft zerfliesslich. Schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung, zersetzt sich aber über 250° in Chromoxyd und Sauerstoff. Sehr leicht zu Chromoxyd reducirbar und deshalb kräftiges Oxydationsmittel. Schwefligsäure-Anhydrid, Schwefelwasserstoff und die meisten organischen Körper zersetzen es. Die Lösung kann nicht durch Papier filtrirt werden. Alkohol, auf das trockene Anhydrid gegossen, entzündet sich. Beim Erwärmen mit Salzsäure verwandelt es sich unter Chlorentwicklung in Chromchlorid, beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung in schwefelsaures Chrom. In kalter conc. Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich, in verdünnter ebenfalls, aber in einer Säure von ganz bestimmter Concentration (ganz conc. Säure mit 16—17 pCt. Wasser vermischt) ist es fast ganz unlöslich. Mit Wasserstoffsuperoxyd giebt es eine intensiv blaue Verbindung von unbekannter Zusammensetzung, die sehr unbeständig, in Wasser löslich ist und der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen wird (Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd S. 28).

Chromsaures Kalium. 1) *Neutrales* CrO^4K^2. Entsteht durch Erhitzen von Chromoxyd mit kohlensaurem Kalium und Salpeter. Wird am leichtesten erhalten durch Erhitzen des sauren Salzes (5 Th.) mit Salpeter (4 Th.) oder kohlensaurem Kalium bis zum ruhigen Fluss; oder durch Zusatz der nöthigen Menge von Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kalium zu der wässrigen Lösung des sauren Salzes und Eindampfen der gelben Flüssigkeit. — Gelbe rhombische Krystalle. In 2 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit sehr tingirender gelber Farbe löslich. Schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung.

Aus Lösungen, die gleichzeitig schwefelsaures Kalium enthalten, scheiden sich Krystalle ab, in welchen Chrom und Schwefel in sehr wechselnden Verhältnissen vorkommen (isomorphe Vertretung S. 20).

Digitized by Google

2) *Saures* $Cr^2O^7K^2$. [1]) Ist der Ausgangspunct für die Bereitung aller anderen Chromverbindungen und wird im Grossen aus dem Chromeisenstein (S. 338) dargestellt. Dieser wird in sehr fein gepulvertem und geschlämmtem Zustande mit Pottasche unter Luftzutritt und vortheilhaft unter Zusatz von Salpeter in Flammöfen geglüht. Dabei entstehen Eisenoxyd und neutrales chromsaures Kalium. Letzteres wird mit Wasser ausgelaugt und weil es für sich schwer in reinem Zustande aus der Flüssigkeit abgeschieden werden kann, durch Zusatz von Essig oder Salpetersäure zu der Lösung in saures Salz verwandelt, welches beim Verdampfen der Flüssigkeit auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. — Grosse, rothe trikline Säulen oder Tafeln. In 10 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter in siedendem löslich. Giftig. Schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung, zersetzt sich aber bei sehr hoher Temperatur in neutrales Salz, Chromoxyd und Sauerstoff. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure verwandelt es sich unter Abgabe von Sauerstoff in Chromalaun. Dasselbe Salz bildet sich, wenn in seine mit Schwefelsäure versetzte Lösung Schwefligsäure-Anhydrid geleitet oder dieselbe mit Alkohol versetzt wird.

Durch Behandeln des sauren Salzes mit conc. Salpetersäure lassen sich noch saurere Salze: $Cr^3O^{10}K^2$ und $Cr^4O^{13}K^2$ in tief rothen Krystallen erhalten.

Chromsaures Natrium. Das *neutrale Salz* CrO^4Na^2 krystallisirt bei niedriger Temperatur in gelben, durchsichtigen, zerfliesslichen monoklinen Krystallen mit 10 Mol. Krystallwasser (wie das Glaubersalz S. 152), aus warmen Lösungen in wasserfreien

---

1) $=O<\begin{matrix}CrO^2.OK\\CrO^2.OK\end{matrix}$, dem pyroschwefelsauren Kalium (S. 151) entsprechend. Die Atomgruppe CrO^2 scheint nicht fähig zu sein, sich mit Hydroxyl zu verbinden. Ebenso wie die freie Chromsäure $CrO^2(OH)^2$ nicht isolirt werden kann, scheinen auch die eigentlichen sauren (Hydroxyl-haltigen) Salze nicht existenzfähig zu sein.


Digitized by Google

Krystallen. — Das *saure Salz* $Cr^2O^7Na^2 + 2H^2O$ (oder CrO^4HNa) bildet zerfliessliche, rothe Säulen.

Chromsaures Ammonium. Das *neutrale Salz* $CrO^4(NH^4)^2$ und das *saure* $Cr^2O^7(NH^4)^2$ werden durch Zusammenbringen von Chromsäurelösung mit der nöthigen Menge Ammoniak erhalten. Sie gleichen fast in jeder Hinsicht den Kaliumsalzen. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in Stickgas, Wasser und Chromoxyd, das saure unter Feuererscheinung und eigenthümlichem Aufquellen.

Chromsaures Silber. Das *neutrale Salz* CrO^4Ag^2 entsteht als rother Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit neutralem chromsaurem Kalium, oder in glänzenden dunkelgrünen Krystallen, wenn das saure Salz mit Wasser gekocht oder die Lösung desselben in Ammoniak verdunstet wird. — Das *saure Salz* $Cr^2O^7Ag^2$ wird durch Zusatz von saurem chromsaurem Kalium zu einer Silbersalzlösung erhalten. In kalten Lösungen bildet sich sofort ein dunkelrother krystallinischer Niederschlag, heisse verdünnte Lösungen werden nicht sofort gefällt, aber beim Erkalten scheidet sich aus ihnen das Salz in prachtvollen, rothen triklinen Krystallen ab.

Chromsaures Baryum CrO^4Ba. Hellgelber, körnig krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

Chromsaures Strontium CrO^4Sr. Gleicht dem Baryumsalz, ist aber in Wasser leichter löslich.

Chromsaures Calcium $CrO^4Ca + 2H^2O$. Wird durch Digestion von Chromsäurelösung mit Marmor und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhalten. — Gelbe säulenförmige Krystalle, die beim Erhitzen zinnoberroth, beim Erkalten wieder gelb werden. In reinem Wasser schwer löslich (in 241 Th. von 14°), in Chromsäure-haltigem leicht löslich.

Chromsaures Magnesium $CrO^4Mg + 7H^2O$. Gelbe, rhombische Krystalle. In Wasser leicht löslich. Vereinigt sich mit chromsaurem

Digitized by Google

Kalium und Ammonium zu monoklin krystallisirenden, gelben Doppelsalzen: $(CrO^4)^2MgK^2+2H^2O$, $(CrO^4)^2Mg(NH^4)^2+6H^2O$.

Chromsaures Zink. Das *neutrale Salz* ist nicht bekannt. Durch Digestion von kohlensaurem Zink mit Chromsäurelösung entsteht ein gelbes, unlösliches basisches Salz

$$CrO^4Zn + Zn(OH)^2 \quad \left(= \begin{matrix} Zn\begin{cases} OH \\ O \end{cases} \\ \quad CrO^2 \\ Zn\begin{cases} O \\ OH \end{cases} \end{matrix}\right.$$ s. S. 18). Dasselbe Salz

wird auch durch Zusatz von neutralem chromsaurem Kalium zu einer Lösung von überschüssigem Zinkvitriol als gelber Niederschlag erhalten. Wird bei der Fällung ein Ueberschuss von chromsaurem Kalium angewandt, so entstehen gelbe Niederschläge, die Zink und Kalium enthalten.

Chromsaures Cadmium. Aus Cadmiumsalzlösungen wird durch chromsaures Kalium ein dem Zinksalz entsprechendes basisches Salz $CrO^4Cd+Cd(OH)^2$ als gelber Niederschlag gefällt.

Auch aus *Kupfer-*, *Nickel-*, *Kobalt-* und *Mangansalzlösungen* werden durch chromsaures Kalium basische Salze gefällt.

Chromsaures Quecksilber. Das *neutrale Oxydsalz* CrO^4Hg wird durch Kochen von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Chromsäure-Anhydrid in granatrothen rhombischen Krystallen erhalten, die aber durch Wasser unter Abscheidung eines rothen basischen Salzes zersetzt werden. Die rothen Niederschläge, welche durch chromsaures Kalium in den Lösungen von Quecksilberoxydul und -oxydsalzen erzeugt werden, sind ebenfalls basische Salze.

Chromsaures Blei. Das *neutrale Salz* CrO^4Pb kommt in prachtvoll rothen, monoklinen Krystallen als *Rothbleierz* vor und wird durch Fällung einer Bleisalzlösung mit neutralem oder saurem chromsaurem Kalium als ein schön gelbes, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure und Kalilauge leicht lösliches Pulver erhalten. Es schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung und erstarrt zu einer braunen Masse. Oxydirt in der

Digitized by Google

Hitze alle organischen Körper vollständig und wird deshalb zur organischen Elementaranalyse benutzt. Wird auch als gelbe Farbe (*Chromgelb*) angewandt.

Beim Digeriren mit Kalilauge in der Kälte und beim Kochen mit einer Lösung von neutralem chromsaurem Kalium geht das neutrale Salz in ein zinnoberrothes basisches Salz $CrO^4Pb + PbO$ (oder $CrO^4Pb + Pb(OH)^2$ s. chromsaures Zink) über. Dasselbe Salz (*Chromroth, Chromzinnober*) wird als schön rothes krystallinisches Pulver erhalten, wenn das neutrale Salz in kleinen Portionen in schmelzenden Salpeter eingetragen, dann die geschmolzene Masse von dem abgeschiedenen Salz abgegossen und dieses rasch mit Wasser ausgewaschen wird.

Chromoxychlorid (Chlorchromsäure-Anhydrid) CrO^2Cl^2 [1]). Ein geschmolzenes und in Stücke zerschlagenes Gemenge von 17 Th. neutralem chromsaurem Kalium und 10 Th. Kochsalz wird in einer Retorte mit 30 Th. schwach rauchender Schwefelsäure übergossen. Die Reaction beginnt, ohne dass erwärmt zu werden braucht. Die übergehenden rothen Dämpfe werden in einer gut abgekühlten Vorlage condensirt und die Flüssigkeit mehrmals in einem trocknen Kohlensäurestrom rectificirt. Entsteht auch, wenn ein Gemenge von gleichen Theilen Eisenchlorid und trocknem Chromsäure-Anhydrid der Destillation unterworfen wird. — Tief rothe Flüssigkeit von 1,92 spec. Gewicht. Siedepunkt 117°. Raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser augenblicklich in Chromsäure und Salzsäure. Wird es in Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet, so zersetzt es sich in Chlor, Sauerstoff und krystallinisches Chromoxyd (S. 333); ist die Temperatur dabei nicht sehr hoch, so bildet sich zuweilen ein anderes magnetisches Oxyd von unbekannter Zusammensetzung. Wirkt auf die meisten Körper sehr energisch, oft (wie z. B. beim Zusammentreffen mit Phosphor, Schwefel, Schwefelwasserstoff,

---

1) Dem Sulfurylchlorid SO^2Cl^2 S. 55 entsprechend.


Digitized by Google

Ammoniak und vielen organischen Körpern) unter Feuererscheinung ein.

Chlorchromsaures Kalium CrO^3ClK [1]. Wird am leichtesten durch gelindes Erwärmen von 3 Th. saurem chromsaurem Kalium mit 4 Th. conc. Salzsäure und wenig Wasser erhalten. — Grosse, rothe Prismen oder Tafeln. Wird durch Wasser in Chlorkalium und Chromsäure zersetzt. Beim Erhitzen auf 100° entwickelt es Chlorgas.

Uebermangansäure MnO^4H. Die freie Säure ist nicht bekannt. Ihr *Anhydrid* Mn^2O^7 bildet sich, wenn das Kaliumsalz in kleinen Portionen in gut abgekühlte conc. Schwefelsäure eingetragen wird. Die intensiv gelbgrüne Flüssigkeit scheidet beim Stehen an feuchter Luft oder auf Zusatz einiger Tropfen Wasser das Anhydrid in grünlich oder bräunlich schwarzen Tropfen ab. Sehr unbeständig, zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Detonation. Bei langsamem Erwärmen verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt in violetten Dämpfen. An der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an. Sehr kräftiges Oxydationsmittel, entzündet Papier, Alkohol und viele andere organische Körper.

Uebermangansaures Kalium MnO^4K. Entsteht, neben einem dem Mangansuperoxyd entsprechenden Hydroxyd, wenn durch die grüne Lösung des nach S. 351 dargestellten mangansauren Kaliums so lange Kohlensäuregas geleitet wird, bis sie eine rein violettrothe Farbe angenommen hat. Aus der von dem Bodensatz klar abgeheberten Lösung krystallisirt es nach dem Verdunsten. — Grosse rhombische Prismen, im auffallenden Licht fast schwarz und metallisch glänzend, im durchfallenden tief purpurroth. In 16 Th. Wasser von ge-

---

1) = $CrO^2\left\{\begin{matrix}Cl\\OK\end{matrix}\right.$ Kaliumsalz einer dem Sulfuryloxychlorid (S. 55) entsprechenden Verbindung $CrO^2\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$.

Digitized by Google

wöhnlicher Temperatur, leichter in siedendem Wasser löslich zu einer intensiv violettrothen Flüssigkeit. Sehr kräftiges Oxydationsmittel, zerstört die meisten organischen Körper. Verwandelt die Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze, wobei es selbst, wenn hinreichend freie Säure vorhanden ist, in Manganoxydulsalz übergeht.

Uebermangansaures Natrium MnO^4Na. Wird wie das Kaliumsalz erhalten und gleicht diesem, ist aber in Wasser viel leichter löslich.

Uebermangansaures Ammonium MnO^4NH^4. Durch Wechselzersetzung des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Ammonium oder des Silbersalzes mit Salmiak und Eindampfen der Lösung. — Rhombische, dem Kaliumsalz sehr ähnliche, aber leichter lösliche Krystalle.

Uebermangansaures Silber MnO^4Ag. Scheidet sich beim Erkalten einer mit salpetersaurem Silber versetzten heissen Lösung des Kaliumsalzes ab. — Dunkelrothe, in Wasser schwer (in ungefähr 100 Th.) lösliche Krystalle.

Uebermangansaures Baryum $(MnO^4)^2Ba$. Durch Wasser, welches mangansaures Baryum suspendirt enthält, wird Kohlensäuregas geleitet und die rothe Lösung rasch eingedampft. — Grosse, tiefrothe, in Wasser leicht lösliche rhombische Krystalle.

f. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefeleisen. 1) *Einfach-Schwefeleisen* FeS. Entsteht durch directe Vereinigung der Elemente schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man Eisenfeilspähne und Schwefel innig mengt und das Gemenge mit Wasser befeuchtet einige Zeit stehen lässt. Wird am leichtesten durch Erhitzen von 3 Th. Eisen und 2 Th. Schwefel bis zum Schmelzen der Masse erhalten. — Graulich gelbe, metallische, krystallinische Masse oder (durch sehr starkes Glühen von gefälltem Eisenoxyd-oxydul in Schwefelwasserstoff bereitet) citronengelbe bis

Digitized by Google

schwarze hexagonale Krystalle. Spec. Gewicht 4,79. Aus Lösungen von Eisenoxyd- oder -oxydulsalzen wird es durch die Sulfide der Alkalimetalle als tiefschwarzer, in feuchtem Zustande an der Luft sich rasch oxydirender Niederschlag gefällt. Wird von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst (s. Bereitung von Schwefelwasserstoff S. 47).

2) *Anderthalb-Schwefeleisen* (Eisensesquisulfid) Fe^2S^3. Entsteht, wenn ein Gemenge von gleichen Theilen Eisen und Schwefel, oder ein Gemenge der vorigen Verbindung mit Schwefel auf nicht zu hohe Temperatur erhitzt wird. — Gelbgraues Pulver von 4,41 spec. Gewicht. — Eine Verbindung von Einfach- und Anderthalb-Schwefeleisen, wahrscheinlich $Fe^8S^9 = 6FeS + Fe^2S^3$, kommt in der Natur als *Magnetkies* in braungelben, metallglänzenden, magnetischen hexagonalen Krystallen vor.

3) *Zweifach-Schwefeleisen* FeS^2. Kommt natürlich in hell goldgelben regulären Krystallen als *Schwefelkies* oder in graugelben rhombischen Krystallen als *Wasser-* oder *Speerkies* vor. Entsteht, wenn ein Gemenge von fein vertheiltem Eisen und überschüssigem Schwefel auf eine noch unterhalb der Glühhitze liegende Temperatur erhitzt wird oder wenn Eisen oder Eisenoxyd mit wässriger schwefliger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt wird. In kleinen regulären Krystallen wird es erhalten durch Erhitzen von Eisenoxyd in Schwefelkohlenstoffdampf und wenn ein Gemenge von Eisenoxyd, Salmiak und Schwefel vorsichtig erhitzt wird, bis keine Dämpfe von Salmiak mehr entweichen. — Bei starkem Glühen im verschlossenen Tiegel oder im Kohlensäurestrom giebt es Schwefel ab und hinterlässt ein blaugraues Pulver von der Zusammensetzung des Magnetkieses, bei starkem Glühen im Wasserstoffstrom geht es in Einfach-Schwefeleisen über.

Das Anderthalb-Schwefeleisen Fe^2S^3 lässt sich als das Anhydrid eines Hydrosulfids FeS.SH auffassen. Letzteres ist in isolirtem Zustande nicht bekannt, aber man kennt salz-

Digitized by Google

artige Verbindungen desselben, die den S. 337 u. 338 beschriebenen Sauerstoffverbindungen analog constituirt sind:

Kaliumeisensulfid FeS.SK. Bleibt zurück, wenn ein inniges Gemenge von 1 Th. Eisenpulver, 6 Th. trocknem kohlensaurem Kalium und 6 Th. Schwefel geschmolzen und die erkaltete Masse mit Wasser ausgelaugt wird. — Purpurrothe, biegsame, glänzende Nadeln. Luftbeständig. Wird beim Glühen an der Luft zu Eisenoxyd und schwefelsaurem Kalium oxydirt. Löst sich in verdünnten Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Natriumeisensulfid $FeS^2Na + 2H^2O$. Wird auf dieselbe Weise bei Anwendung von kohlensaurem Natrium erhalten. — Dunkel kupferfarbige Masse, die beim Reiben Metallglanz annimmt.

Silbereisensulfid FeS^2Ag. Entsteht, wenn zu Wasser, in welchem die Kaliumverbindung suspendirt ist, salpetersaures Silber gesetzt wird. — Schwarze, luftbeständige Krystalle.

Kupfereisensulfid $(FeS^2)^2 Cu^2$. Kommt in der Natur als *Kupferkies* in messing- oder goldgelben, metallisch glänzenden quadratischen Krystallen vor. Eine Verbindung dieses Sulfids mit Kupfersulfür $(FeS^2)^2Cu^2 + 2(Cu^2S)$ ist das *Buntkupfererz*, welches in regulären Krystallen oder meistens in derben braunen Massen vorkommt.

Schwefelmangan. 1) *Einfach* MnS. Kommt natürlich als *Manganblende* in schwarzen Würfeln oder derben körnigen Massen vor. Wird als grünes Pulver erhalten, wenn die Oxyde des Mangans in einem Strom von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt werden. Die Sulfide der Alkalimetalle erzeugen in Mangansalzlösungen einen fleischrothen wasserhaltigen Niederschlag (Hydrosulfid?), der sich an der Luft leicht oxydirt und bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, zuweilen in wasserfreies, grünes, krystallinisches Sulfid übergeht. Beim

Digitized by Google

Erhitzen für sich verwandelt sich das gefällte Sulfid in ein hellgrünes *Oxysulfid* Mn^2OS, welches auch durch Glühen von schwefelsaurem Mangan im Wasserstoffstrom erhalten wird.

2) *Zweifach* MnS^2. Kommt natürlich als *Hauerit* in dunkel rothbraunen regulären Krystallen vor.

Schwefelaluminium Al^2S^3. In reinem Zustande wenig bekannt. Entsteht, wenn das Oxyd im Schwefelkohlenstoffdampf zum Weissglühen erhitzt wird, als weisse, glasige Masse, die sich mit Wasser und an feuchter Luft in Aluminiumhydroxyd und Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die Sulfide und Hydrosulfide der Alkalimetalle fällen aus Aluminiumsalzlösungen das Hydroxyd.

Schwefelchrom Cr^2S^3. Bildet sich durch directe Vereinigung, wenn ein Gemenge von metallischem Chrom und Schwefel erwärmt wird; entsteht ferner, wenn Chromchlorid im Schwefelwasserstoffstrom geglüht wird oder wenn über weissglühendes Chromoxyd oder rothglühendes saures chromsaures Kalium Schwefelkohlenstoffdampf geleitet und im letzteren Falle die Masse mit Wasser ausgelaugt wird. — Grauschwarzes, metallisch glänzendes Pulver von 3,77 spec. Gewicht. Verwandelt sich beim Glühen an der Luft in Chromoxyd. Wird von conc. Salpetersäure nicht angegriffen.

Beim Erhitzen von neutralem chromsaurem Kalium mit Schwefelleber oder kohlensaurem Kalium und Schwefel und Auslaugen der Masse mit Wasser bleiben grauschwarze, leicht zerreibliche Krystalle zurück, die von Salpetersäure leicht oxydirt werden und die wahrscheinlich eine dem Kaliumeisensulfid entsprechende Verbindung sind.

g. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Stickstoffeisen Fe^2N. Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Eisen, Eisenoxyd oder Eisenchlorür bei Glühhitze. — Graues Pulver oder dünne Blättchen, zuweilen auch eine compacte, silberweisse, sehr spröde Masse. Verbrennt, in Pulverform in eine Flamme gestreut, mit glänzender Licht-

Digitized by Google

erscheinung. Wird durch Glühen im Wasserstoffstrom schon bei niedriger Temperatur unter Bildung von Ammoniak in reines Eisen verwandelt. Auch bei starkem Erhitzen für sich giebt es Stickstoff ab. Siedendes Wasser zersetzt es langsam. In verdünnter Salzsäure löst es sich unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von Ammoniaksalzen.

Roheisen und Stahl sind fast immer stickstoffhaltig und scheinen Stickstoffeisen zu enthalten.

Stickstoffmangan und **Stickstoffaluminium** sind nicht bekannt.

Stickstoffchrom CrN. Bleibt zurück, wenn metallisches Chrom im Stickgasstrom oder Chromchlorid im Ammoniakstrom lange Zeit geglüht und die Masse mit Salzsäure (wenn Chromchlorid angewandt wurde unter Zusatz von Zinn) ausgezogen wird. — Schwarzes, schweres Pulver. Spaltet sich bei starker Glühhitze in seine Elemente. Verbrennt beim Erwärmen an der Luft schon unter 200° unter Feuererscheinung und Freiwerden von Stickstoff zu Chromoxyd. Kalilauge, verdünnte Säuren und conc. Salzsäure und Salpetersäure wirken nicht darauf ein. Conc. Schwefelsäure löst es ohne Entwicklung von Stickstoff unter Bildung von Chrom-Ammoniakalaun auf. Von unterchlorigsauren Salzen wird es langsam unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung chromsaurer Salze gelöst.

Ammoniak- und Amidverbindungen der 4 Elemente sind wenig bekannt. Wasserfreies Aluminiumchlorid absorbirt trocknes Ammoniak und bildet damit eine weisse pulverige Verbindung $AlCl^3 + 3NH^3$ ($= [(NH^3)^3Al]Cl^3$), die an der Luft Ammoniak verliert und durch Wasser zersetzt wird. Einige andere Aluminiumverbindungen verhalten sich ähnlich. Das Chrom scheint, ähnlich wie das Kobalt, mit den Elementen des Ammoniaks verbunden, eigenthümliche Basen *(Chrombasen)* zu bilden, deren violett- oder rosenrothe Salze entstehen, wenn man zu einer Chromoxydsalzlösung ein Ammoniumsalz und dann überschüssiges Ammoniak setzt. Sie sind nicht genau untersucht.

Digitized by Google

Phosphoreisen. Es sind drei verschiedene Verbindungen: Fe^3P^4, FeP und Fe^2P bekannt. Die Verbindung Fe^3P^4 entsteht, wenn Schwefelkies, Magnetkies, fein zertheiltes (aus dem Oxyd durch Wasserstoff reducirtes) Eisen oder Eisenchlorür in einem Strom von Phosphorwasserstoff erhitzt werden. — Dunkelbläulich graues Pulver von 5,04 spec. Gewicht. Verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, beim Erhitzen aber verbrennt es zu phosphorsaurem Oxyduloxydsalz. Beim Glühen in Wasserstoff- oder Kohlenoxydgas verliert es einen Theil des Phosphors. Nicht oder sehr schwer schmelzbar. Kalte Salzsäure wirkt nicht darauf ein, heisse löst es langsam unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Phosphorsäure. Von Salpetersäure, Königswasser und Schwefelsäure wird es in der Hitze gelöst. — Die Verbindung FeP entsteht, wenn Einfach-Schwefeleisen oder Eisenchlorid in Phosphorwasserstoff geglüht, oder Phosphor dampfförmig mittelst eines Wasserstoffstroms über glühendes Eisen geleitet wird. — Bläulich graues Pulver oder (aus Eisenchlorid bereitet) schwarze, blättrig krystallinische Masse. Spec. Gewicht 5,21. Verhält sich beim Erhitzen an der Luft und gegen Säuren wie die vorige Verbindung. — Die Verbindung Fe^2P bleibt zurück, wenn ein Gemenge von $3^1/_2$ Th. wasserfreiem phosphorsaurem Eisenoxyd mit 1 Th. Kienruss unter einer Decke von Kochsalz 4 Stunden zum Weissglühen erhitzt und die erkaltete Masse mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wird. — Hellgraues, krystallinisches Pulver von 5,74 spec. Gewicht. Verändert sich beim Glühen in Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlensäure nicht. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu phosphorsaurem Oxydsalz und verhält sich gegen Säuren wie die erste Verbindung.

Phosphoreisen ist fast in jedem Roheisen und im Meteoreisen enthalten.

Phosphormangan Mn^3P^2 (oder Mn^2P) wird durch heftigstes Glühen von pyrophosphorsaurem Mangan in einem mit Zuckerkohle ausgefütterten Tiegel als eine spröde, dem grauen Guss-

Digitized by Google

eisen ähnliche, an der Luft sich nicht verändernde Masse erhalten, die von Salzsäure und Schwefelsäure nur theilweise, von Königswasser leicht gelöst wird.

Phosphorchrom CrP. Entsteht beim Erhitzen von Chromchlorid in Phosphorwasserstoff und wenn Phosphordampf über glühendes neutrales chromsaures Kalium geleitet und die Masse mit Wasser ausgelaugt wird. — Graues, fein krystallinisches, metallisches Pulver. In allen Säuren unlöslich. Verbrennt im Chlorgase erhitzt, lebhaft zu Phosphorchlorür und Chromchlorid, im Sauerstoff zu phosphorsaurem Chrom, wird durch schmelzendes Kaliumhydroxyd unter Wasserstoffentwicklung oxydirt und verbrennt in schmelzendes chlorsaures Kalium geworfen unter lebhafter Feuererscheinung.

Arseneisen $FeAs^2$. Kommt in rhombischen Krystallen oder häufiger derb als silberweisse Metallmasse in der Natur vor und lässt sich leicht durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente darstellen. Dient zur Darstellung des Arsenigsäure-Anhydrids im Grossen (s. S. 90).

Eisensulfarsenit FeAsS. Kommt als *Arsenikkies* (Misspickel) in silberweissen, spröden, aber sehr harten rhombischen Krystallen vor. Giebt beim Erhitzen Arsen ab und hinterlässt Schwefeleisen.

h. Legirungen.

Von den Legirungen der Metalle dieser Gruppe sind nur die des Aluminiums von grösserer Wichtigkeit. Viele von ihnen lassen sich von bestimmter Zusammensetzung und krystallisirt erhalten, z. B. *Aluminium-Mangan* Al^3Mn durch Zusammenschmelzen von 10 Th. Manganchlorür mit 30 Th. Chlorkalium-Chlornatrium (s. S. 208 Note) und 15 Th. Aluminium und Behandeln des Regulus mit verdünnter Salzsäure. Dunkelgraues, aus feinen quadratischen Prismen bestehendes Krystallpulver. — *Aluminium-Eisen* Al^2Fe auf dieselbe Weise

Digitized by Google

aus 5 Th. Eisenchlorür, 20 Th. Chlorkalium-Chlornatrium und 10 Th. Aluminium. Eisenfarbige, feine, sechsseitige Prismen. *Aluminium-Nickel* Al^6Ni. Grosse, zinnweisse Krystallblätter. — Die wichtigste Legirung ist die *Aluminiumbronze*, gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von 90 Th. Kupfer und 10 Th. Aluminium bereitet; sie hat nahezu die Farbe des Goldes, hält sich an der Luft unverändert, ist sehr hart und lässt sich schmieden. Das *Aluminium-Amalgam*, welches man am leichtesten durch Erwärmen von Blattaluminium mit Quecksilber in einem Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom erhält, ist dadurch merkwürdig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser sehr lebhaft zersetzt.

Characteristische Reactionen und Verschiedenheiten der Eisen-, Mangan-, Aluminium- und Chromverbindungen.

Kali- und *Natronlauge* und *Ammoniak* fällen aus den Oxydul- und Oxydsalzlösungen alle 4 Elemente als Hydroxyde. Von diesen Niederschlägen lösen sich im Ueberschuss von Kali- und Natronlauge nur die in Aluminium- und Chromlösungen entstehenden wieder auf und durch Kochen der alkalischen Lösung wird nur die Chromverbindung wieder gefällt; in überschüssigem Ammoniak ist nur der in Chromlösungen entstehende Niederschlag langsam löslich. Manganoxydulsalzlösungen werden bei Gegenwart von viel Salmiak durch Ammoniak nicht gefällt.

Kohlensaure und phosphorsaure Salze der Alkalimetalle fällen aus allen Salzlösungen Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich sind, nur der mit kohlensauren Alkalien in Chromoxydsalzen entstehende ist in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich.

Kohlensaures Baryum scheidet aus den Lösungen der Oxydsalze, aber nicht aus denen der Oxydulsalze beim Schütteln in der Kälte die 4 Elemente als Hydroxyde ab.

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff bewirkt in den Lösungen keine Niederschläge, nur in Eisenoxydsalzen und sauren Lösungen der chromsauren Salze findet in Folge der Reduction dieser Verbindungen eine Abscheidung von Schwefel statt.

Sulfide und Hydrosulfide der Alkalimetalle fällen die Salzlösungen aller 4 Elemente; aus denen des Eisens wird schwarzes Schwefeleisen, aus denen des Mangans fleischfarbiges Schwefelmangan, aus Aluminium- und Chromsalzen aber werden die Hydroxyde gefällt.

Ferrocyankalium bewirkt in Eisenoxydsalzlösungen einen tiefblauen, in Manganoxydulsalzen einen weissen Niederschlag. Aluminium- und Chromoxydsalze werden dadurch nicht, oder erst nach längerem Stehen weiss gefällt.

Sulfocyankalium bewirkt nur in Eisenoxydsalzlösungen eine tief blutrothe Färbung.

Eisenverbindungen färben die Phosphorsalzperle in der Hitze roth, nach dem Erkalten blassgrünlich, Manganverbindungen färben sie schön violett, Chromverbindungen schön grün, Aluminiumverbindungen lassen sie farblos.

Manganverbindungen geben beim Schmelzen mit kohlensaurem Natrium und Salpeter auf dem Platinblech eine tiefgrüne Schmelze.

XVII. Uran. Ur.

Atomgewicht 120. Wie die Elemente der Eisengruppe in einem Theil seiner Verbindungen *zweiwerthig*, in einem andern Theil *dreiwerthig*.

Vorkommen. Selten. Nicht gediegen. Hauptsächlich als Oxyd-Oxydul in der Pechblende (Uranpecherz), seltener als phosphorsaures Salz zugleich mit andern Metallen im Uranglimmer, noch seltener als Hydroxyd (Uranocher) und schwefelsaures Salz.

Darstellung. Nicht aus den Oxyden durch Wasserstoff, sondern nur aus dem Chlorür durch Natrium reducirbar. Ein

Digitized by Google

Gemenge von 75 Th. wasserfreiem Uranchlorür, 150 Th. Chlorkalium und 50 Th. in kleine Stücke geschnittenem Natrium wird in einem Porzellantiegel mit einer Schicht von Chlorkalium bedeckt, der Tiegel in einen grösseren gesetzt, der Zwischenraum mit trocknem Kohlenpulver ausgefüllt und dann zum Glühen erhitzt. Die Reaction verläuft bei Rothglühhitze. Nachher wird kurze Zeit sehr stark erhitzt, um das reducirte Metall zusammenzuschmelzen.

Eigenschaften. Dem Eisen im Aeussern sehr ähnlich. Sehr schwer. Spec. Gewicht 18,33. Läuft an der Luft gelb an und verbrennt beim Glühen an der Luft zu schwarzem Oxydul. Zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und bei Siedhitze nicht. Wird von verdünnten Säuren leicht gelöst.

Verbindungen des Urans.

Das Uran liefert wie das Eisen zwei Klassen von Verbindungen, ein Chlorür und ein Chlorid, Oxydul- und Oxydverbindungen. Die ersteren sind den Eisenverbindungen völlig analog, die letzteren unterscheiden sich aber dadurch von denen der Elemente der Eisengruppe, dass in ihnen nicht das Uranatom an die Stelle von drei Wasserstoffatomen, sondern die Atomgruppe UrO (*Uranyl*) an die Stelle von einem Wasserstoffatom getreten ist. Man hat die letzteren Verbindungen deshalb *Uranylverbindungen* genannt.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Uranchlorür $UrCl^2$. Wird erhalten durch Glühen eines innigen Gemenges von Uranoxydul oder -oxydoxydul mit Kohle im Chlorgasstrom. — Schwarzgrüne, metallglänzende Octaëder. Bei Rothglühhitze flüchtig. Sehr zerfliesslich, löst sich in Wasser unter Zischen. Beim Eindampfen der tiefgrünen Lösung oder wenn dieselbe in viel siedendes Wasser gegossen wird, zersetzt es sich in Salzsäure und Uranhydroxydul, welches sich als braunschwarzer Niederschlag abscheidet.

Digitized by Google

Uranylchlorür (Uranchlorid, Uranoxychlorid) UrOCl. Entsteht, wenn Uranoxydul im Chlorgase erhitzt wird. — Gelbe, krystallinische, leicht schmelzbare aber sehr schwer flüchtige Masse. Zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung kann es durch Abdampfen wiedergewonnen werden, aber nur schwierig in Krystallen.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle liefert es gut krystallisirende, gelbe Doppelsalze: $UrOCl + KCl + H^2O$, $UrOCl + NH^4Cl + H^2O$, die man am leichtesten durch Auflösen von Kalium- oder Ammonium-Uranat (S. 371) in Salzsäure, Zusatz von Chlorkalium oder Chlorammonium und Eindampfen erhält. Beim Auflösen in reinem Wasser werden sie in ihre beiden Bestandtheile zerlegt.

Uranbromür $UrBr^2$. Wird wie das Chlorür bereitet. — Braune Masse. Stösst an der Luft Nebel aus und zerfliesst rasch zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten über Schwefelsäure eine grüne zerfliessliche Verbindung $UrBr^2 + 4H^2O$ hinterlässt.

Uranylbromür UrOBr. Gelbe zerfliessliche Masse.

Die *Jodüre* sind in reinem Zustande nicht bekannt.

Uranfluorür $UrFl^2$. Wird durch Einwirkung von Flusssäure auf Uranoxydul oder -hydroxydul erhalten. — Grünes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver.

Uranylfluorür UrOFl. Entsteht beim Lösen von Uranoxyd in Flusssäure und neben der vorigen unlöslichen Verbindung beim Behandeln des Oxyduloxyds mit Flusssäure. — Weisse oder gelbe amorphe Masse, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Vereinigt sich mit anderen Fluoriden zu schön krystallisirenden Doppelsalzen. Die *Fluorkalium-Verbindung* $2UrOFl + 3KFl$ scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem Fluorkalium zu einer Lösung von salpetersaurem Uran als gelber krystallinischer Niederschlag ab und krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, leicht schmelzbaren monoklinen Krystallen, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in quadratischen Krystallen.

Cyanüre des Urans sind nicht bekannt.

Digitized by Google

Ferrocyanuran. Kaliumeisencyanür erzeugt in den Uranylsalzlösungen einen sehr charakteristischen rothbraunen Niederschlag von nicht bekannter Zusammensetzung, in sehr verdünnten Lösungen eine braunrothe Färbung.

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Uranoxydul UrO. Entsteht beim Glühen der sauerstoffreicheren Oxyde oder des Kalium-Uranylchlorids im Wasserstoffstrom. Wird am leichtesten erhalten durch Eindampfen einer mit überschüssigem Salmiak und Kochsalz versetzten Lösung von Ammonium-Uranat in Salzsäure und Schmelzen des trocknen Rückstandes im bedeckten Tiegel. Beim Behandeln der Masse mit Wasser bleibt es zurück. — Schwarzes krystallinisches Pulver. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure unlöslich, in Salpetersäure und conc. Schwefelsäure löslich. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Oxyduloxyd.

Uranoxyd (Uranyloxyd) $Ur^2O^3 = \left.\begin{matrix}UrO\\UrO\end{matrix}\right\}O$. Entsteht, wenn salpetersaures Uranyl so lange im Oelbade auf 250° erhitzt wird, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. — Bräunlich gelbes Pulver. Verwandelt sich bei höherer Temperatur unter Abgabe von Sauerstoff in Oxydoxydul.

Uranoxyd-Oxydul $Ur^3O^4 = (UrO)^2Ur$. Ist der Hauptbestandtheil der *Pechblende* (Uranpecherz). Entsteht beim Glühen des Oxyduls an der Luft, beim Glühen des Oxyds, des salpetersauren Salzes und des Ammonium-Uranats. — Grünes Pulver. In Salzsäure und Schwefelsäure schwer, in Salpetersäure leicht löslich. Bei sehr starkem Glühen in einem Luftstrom scheint es in ein anderes schwarzes Oxyd Ur^4O^5 überzugehen.

Uranhydroxydul $Ur(OH)^2$. Wird aus Uranoxydulsalzlösungen durch Kali- oder Natronlauge und Ammoniak, aus Uranchlorürlösung schon durch siedendes Wasser als brauner, in Säuren leicht löslicher Niederschlag gefällt, der beim Kochen mit Wasser schwarz wird.

Digitized by Google

Uranylhydroxyd UrO.OH. Schwierig darstellbar. Lässt sich nicht durch Fällen der Uranylsalzlösungen durch Alkalien darstellen. Es bleibt zurück, wenn salpetersaures Uranyl vorsichtig erhitzt oder eine Lösung desselben in absolutem Alkohol bei gelinder Wärme verdunstet und der in beiden Fällen bleibende gelbe Rückstand mit Wasser behandelt wird. — Gelbes, amorphes Pulver. Lässt sich durch Erhitzen nicht in Oxyd und Wasser spalten, weil es gleichzeitig mit dem Wasser Sauerstoff abgiebt und in Oxydoxydul übergeht.

c. Verbindungen mit Sauerstoff und anderen Metallen (Uranate).

Das Uranoxyd hat noch grössere Neigung als die Oxyde der Eisengruppe mit anderen Metallen salzartige Verbindungen, *Uranate* zu bilden, die aber den Aluminaten etc. nicht völlig analog, sondern nach der Formel $Ur^4O^7M^2$ zusammengesetzt sind und sich von einem Hydroxyd
$Ur^4O^7H^2$ = OUr.O.Ur(OH).O.Ur(OH).O.UrO ableiten.

Kalium-Uranat (Uranoxyd-Kali, uransaures Kali) $Ur^4O^7K^2$. Aus Uranylsalzen wird durch Kalilauge ein gelber Niederschlag gefällt, welcher nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $Ur^4O^7K^2 + 3H^2O$ (oder $Ur^2O(OH)^3OK$) hat und beim Glühen wasserfrei wird. Gelbes, feuerbeständiges Pulver. In Wasser unlöslich, in Säuren leicht löslich.

Natrium-Uranat (Urangelb) $Ur^4O^7Na^2$. Wird wie das Kaliumsalz erhalten. Der Niederschlag, den Natronlauge bewirkt, enthält 6 Mol. Wasser. Sehr ähnlich dem Kaliumsalz. Wird im Grossen dargestellt und angewandt, um Glasflüssen eine schön grünlich gelbe Farbe zu ertheilen.

Eine andere Verbindung Ur^3O^5Na bleibt in broncefarbigen glimmernden Blättchen zurück, wenn schwefelsaures Uranyl mit überschüssigem Kochsalz zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser ausgelaugt wird.

Ammonium-Uranat (Uranoxyd-Ammoniak). Gelber Niederschlag, den Ammoniak in Uranylsalzen erzeugt. Unlöslich in Wasser und überschüssigem Ammoniak, löslich in kohlensau-

Digitized by Google

rem Ammonium. Verwandelt sich beim Glühen in Uranoxyd-Oxydul.

Die Uranate mit andern Metallen sind wenig bekannt.

d. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

1. Oxydulsalze (Uransalze).

Es sind nur wenige Salze bekannt, in denen das Uran als zweiwerthiges Element enthalten ist.

Schwefelsaures Uran $SO^4Ur + 4H^2O$ (oder $+ 2H^2O$). Kommt, theilweise in Uranylsalz verwandelt und Kupfer-haltig, als *Johannit* (Uranvitriol) in Joachimsthal vor. Krystallisirt aus einer Lösung von Uranoxydul oder -Oxydoxydul in conc. Schwefelsäure nach dem Verdunsten. Im letzteren Falle bleibt Uranylsalz in der Lösung, welches, wenn die mit Alkohol versetzte Lösung dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird, auch in Oxydulsalz übergeht. — Grüne, prismatische Krystalle. In verdünnter Schwefelsäure leicht löslich. Wird von Wasser unter Abscheidung eines grünen basischen Salzes $SO^4Ur + Ur(OH)^2 + H^2O$ zersetzt.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle verbindet es sich zu Doppelsalzen, von denen das Kaliumsalz $2(SO^4Ur) + SO^4K^2 + H^2O$ schwer löslich ist und sich in dunkelgrünen Krusten abscheidet.

Phosphorsaures Uran $PO^4HUr + H^2O$. Wird aus der Chlorürlösung durch gewöhnliches phosphorsaures Natrium als grüner, gallertartiger Niederschlag gefällt.

2. Oxydsalze (Uranylsalze).

Salpetersaures Uranyl $NO^3(UrO) + 3H^2O$. Wird durch Auflösen von Uranoxydul oder -Oxydoxydul in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung erhalten. — Grosse, grünlich gelbe, rhombische Prismen. In Wasser und auch in Alkohol löslich. Schmilzt beim Erhitzen leicht in seinem Krystallwasser, geht dann zunächst in ein gelbes basisches Salz über, welches beim Behandeln mit Wasser Uranhydroxyd abscheidet

Digitized by Google

(S. 371) und sich bei höherer Temperatur in Oxyd-Oxydul verwandelt. Aus Lösungen, die viel freie Salpetersäure enthalten, krystallisirt es in schön fluorescirenden Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Kohlensaures Uranyl $CO^3(UrO)^2$ ist nicht genau bekannt. Die gelben Niederschläge, welche die kohlensauren Salze der Alkalimetalle in den Lösungen der Uranylsalze erzeugen, enthalten ausser Uran auch die Alkalimetalle. Sie lösen sich im Ueberschuss der Fällungsmittel, besonders leicht in kohlensaurem Ammonium unter Bildung löslicher Doppelsalze auf. Das *Kaliumsalz* $CO^3(UrO)^2 + 2CO^3K^2$ wird am leichtesten durch Verdunsten einer Lösung von Kalium-Uranat in saurem kohlensaurem Kalium bei gelinder Wärme in gelben, schwer löslichen Krystallkrusten erhalten. Das *Ammoniumsalz* $CO^3(UrO)^2 + 2CO^3(NH^4)^2$ krystallisirt aus einer mit überschüssigem kohlensaurem Ammonium versetzten Uranylsalzlösung in schön gelben, glänzenden, monoklinen Krystallen, die in Wasser wenig löslich sind und beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von Kohlensäure und Ammoniak in ein gelbes, amorphes, unlösliches Pulver verwandelt werden.

Schwefelsaures Uranyl. Das *neutrale Salz* $SO^4(UrO)^2$ krystallisirt aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung des salpetersauren Salzes nach dem Verdampfen in kleinen citrongelben, in Wasser leicht löslichen Krystallen mit 3 Mol. Wasser, aus conc. Schwefelsäure in bernsteingelben, wasserfreien Krystallen, die bei schwacher Glühhitze nicht zersetzt werden.

Das *saure Salz* $SO^4H(UrO)$ scheidet sich aus einer heissen Lösung des neutralen Salzes in nicht ganz conc. Schwefelsäure beim Erkalten krystallinisch, beim langsamen Verdunsten in einer offenen Schale bei 200⁰ in grösseren schön grüngelb fluorescirenden Krystallen ab, die an der Luft rasch zerfliessen.

Ein *pyroschwefelsaures Salz* $S^2O^7(UrO)^2$ scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure-Anhydrid zu der Lösung des neutralen Salzes in conc. Schwefelsäure nach einiger Zeit in klei-

Digitized by Google

nen gelben Krystallen ab, die begierig Wasser anziehen und sich in Wasser unter Zischen auflösen.

Schwefelsaures Uranyl-Kalium $SO^4(UrO)K + H^2O$ und **schwefelsaures Uranyl-Ammonium** $SO^4(UrO)NH^4 + H^2O$ krystallisiren aus den gemischten Salzlösungen in gelben monoklinen Krystallen.

Phosphorsaures Uranyl. Das *neutrale Salz* $PO^4(UrO)^3$ ist nicht bekannt. Das *einfach-saure* $PO^4H(UrO)^2$ scheidet sich als gelber, krystallinischer Niederschlag mit 4 Mol. Wasser ab, wenn eine Lösung von essigsaurem Uran mit wässriger Phosphorsäure, oder als amorpher Niederschlag mit 3 Mol. Wasser, wenn eine Lösung des salpetersauren Salzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium versetzt wird. In Wasser unlöslich, in Säuren leicht löslich, aber in Essigsäure unlöslich. Das *zweifach-saure Salz* $PO^4H^2(UrO) + 1^1/_2H^2O$ wird durch Auflösen des Oxyds in Phosphorsäure erhalten. Citrongelbe, in Wasser lösliche Krystalle.

Phosphorsaures Uranyl-Calcium $(PO^4)^2(UrO)^4Ca + 12H^2O$ und **phosphorsaures Uranyl-Kupfer** $(PO^4)^2(UrO)^4Cu + 16H^2O$ kommen als *Kalk-Uranglimmer* (Uranit, Autunit) und *Kupfer-Uranglimmer* (Chalcolith), ersteres in citrongelben, rhombischen, letzteres in grünen quadratischen Krystallen in der Natur vor.

β. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefeluran UrS. Wird durch Leiten von Schwefelwasserstoff über rothglühendes Uranchlorür erhalten. — Dunkelbleigraues, fast schwarzes, amorphes Pulver. Wenn es bei Weissglühhitze dargestellt wird, oder wenn das amorphe Sulfid unter einer Decke von Borax zum Weissglühen erhitzt wird, erhält man es in deutlichen Krystallflittern. Zersetzt sich an feuchter Luft langsam unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Oxyduloxyd. Unlöslich in verdünnter Salzsäure, leicht löslich in concentrirter und in Salpetersäure.

Digitized by Google

Uranylsulfür (Uranoxysulfid) $(UrO)^2S$. Wird aus Uranylsalzlösungen durch Schwefelammonium gefällt. — Schwarzer Niederschlag, der sich bei mehrtägigem Digeriren mit Schwefelammonium roth färbt und krystallinisch wird. In Säuren leicht löslich.

Bei Gegenwart von kohlensaurem Ammonium entsteht in Uranylsalzlösungen durch Schwefelammonium kein Niederschlag. Man kann deshalb durch ein Gemisch von gleichen Vol. der Lösungen von Schwefelammonium und kohlensaurem Ammonium das Uran von Eisen, Aluminium, Mangan, Kupfer und den meisten anderen Metallen trennen.

XVIII. Thallium. Tl.

Atomgewicht 204. In den meisten Verbindungen *einwerthig*, in anderen *dreiwerthig*.

Vorkommen. Ziemlich verbreitet, aber immer nur in sehr kleiner Menge. Als wesentlicher Bestandtheil nur in dem sehr seltenen Mineral Crookesit (Selenverbindung von Kupfer, Thallium und Silber, enthält 16—18 pCt. Thallium). In kleiner Menge ist es in manchen Mineralien, besonders in Schwefelkiesen enthalten, aus denen es in den Flugstaub und Schlamm der Schwefelsäurefabriken gelangt.

Darstellung. Der Thallium-haltige Flugstaub oder Schlamm wird mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und aus der eingedampften Flüssigkeit das Thallium mit Salzsäure als Chlorür ausgefällt. Dieses wird durch Erhitzen mit etwas conc. Schwefelsäure in das schwefelsaure Salz verwandelt. Aus der Lösung des durch Umkrystallisiren gereinigten schwefelsauren Salzes wird das Metall durch Zink oder besser durch einen schwachen electrischen Strom ausgefällt. Man setzt in die Lösung des Salzes eine Thonzelle oder eine unten mit Thierblase verschlossene Glasröhre, füllt diese mit Schwefelsäure-haltigem Wasser und stellt einen aufgerollten Zinkstreifen hinein, der oben mit einem in die äussere Thalliumlösung eintauchenden Platindraht verbunden ist. Das auf

Digitized by Google

diese Weise als schwammige Masse oder in weichen blättrigen Krystallen erhaltene Metall wird zu einer compacten Masse zusammengepresst und dann für sich oder besser unter Cyankalium im bedeckten Tiegel geschmolzen.

Eigenschaften. Zinnweisses, sehr weiches Metall, lässt sich leicht mit dem Messer zerschneiden. Spec. Gewicht 11,8—11,9. Schmelzpunct 285—290°. Bei Weissglühhitze im Wasserstoffstrom destillirbar. Läuft an der Luft an. Zersetzt das Wasser nicht und lässt sich deshalb am besten in einem verschlossenen Gefäss unter Wasser aufbewahren. Bei Luftzutritt löst es sich in Wasser langsam unter Bildung von Hydroxydul und kohlensaurem Salz. In Schwefelsäure und Salpetersäure leicht löslich. Aus seinen Salzlösungen wird es durch Zink metallisch abgeschieden, aber aus Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalzen scheidet es die Metalle ab.

Verbindungen des Thalliums.

Das Thallium bildet vorzugsweise Verbindungen, die denen der Alkalimetalle und des Silbers analog zusammengesetzt sind und mit diesen viele Aehnlichkeiten zeigen. Ausserdem aber sind auch einige, weniger beständige Verbindungen bekannt, in denen es die Rolle eines dreiwerthigen Elementes spielt. Die Verbindungen sind dadurch sehr scharf characterisirt, dass sie die Flamme intensiv grün färben und ein Spectrum mit einer sehr lichtstarken grünen Linie geben.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Thalliumchlorür TlCl. Wird aus der Lösung des Hydroxyduls oder der Oxydulsalze durch Salzsäure als weisser, käsiger Niederschlag gefällt. In 360 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 50—50 Th. von 100° löslich, weniger löslich in Salzsäure-haltigem Wasser. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Krystallen ab. Leicht schmelzbar.

Digitized by Google

Thalliumbromür TlBr. Sehr ähnlich dem Chlorür, in Wasser noch schwerer löslich als dieses.

Thalliumjodür TlJ. Wird durch Jodkalium aus den Salzlösungen als ein gelbes amorphes oder krystallinisches Pulver gefällt. In Wasser und überschüssigem Jodkalium ganz unlöslich. Leicht schmelzbar. Unter theilweiser Zersetzung sublimirbar.

Thalliumfluorür TlFl. Durch Auflösen von kohlensaurem Thallium in Flusssäure und Eindampfen. — Farblose, stark glänzende, wasserfreie Octaëder oder weisse hexagonale Tafeln mit Krystallwasser. In Wasser leicht löslich. Schmelzbar und sublimirbar. Färbt sich am Sonnenlicht dunkel. — Aus einer Lösung, die überschüssige Flusssäure enthält, krystallisirt *Fluorwasserstoff-Fluorthallium* TlFl + FlH in regulären, leicht löslichen Krystallen.

Kieselfluorthallium $2TlFl + SiFl^4 + 2H^2O$. Durch Auflösen von kohlensaurem Thallium in Kieselfluorwasserstoffsäure. — Leicht lösliche reguläre Krystalle.

Thalliumcyanür TlCN. Wird aus sehr conc. Lösungen durch Cyankalium als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt. In Wasser und Alkohol löslich. — *Thalliumeisencyanür* $Fe(CN)^2 + 4TlCN + 2H^2O$ scheidet sich auf Zusatz von Kaliumeisencyanür zu conc. Lösungen von Thalliumsalzen ab. — Kleine gelbe, trikline Krystalle. In 270 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter in siedendem (in 25 Th.) löslich.

Thalliumchlorid $TlCl^3$. Entsteht, wenn über das schwach erhitzte Chlorür Chlorgas geleitet wird, oder wenn Thallium oder Thalliumchlorür unter Wasser mit Chlorgas behandelt oder das Hydroxyd in Salzsäure gelöst wird. — Krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in farblosen, leicht löslichen, zerfliesslichen Prismen. Verliert schon bei 100° Chlor und geht bei starkem Erhitzen in Chlorür über. — Verbindet sich mit den Chloriden der Alkalimetalle und an-

Digitized by Google

derer Metalle zu krystallisirenden Doppelsalzen, z. B. $TlCl^3 + 3KCl + 2H^2O$ und $TlCl^3 + 3NH^4Cl$ (leicht lösliche reguläre Krystalle). Eine ähnliche Verbindung mit Thalliumchlorür $TlCl^3 + 3TlCl$ entsteht beim Behandeln von Thallium oder Thalliumchlorür mit Königswasser, Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes. Krystallisirt in gelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen, die in Wasser schwer löslich (in 350—400 Th. von gewöhnlicher Temperatur) sind.

Thalliumbromid $TlBr^3$ und **Thalliumjodid** TlJ^3 sind dem Chlorid ähnliche, aber weniger beständige Verbindungen. Mit Brom- und Jodkalium liefern sie ähnliche Doppelsalze wie das Chlorid.

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Thalliumoxydul TlO. Bildet sich auf dem Metall beim Liegen an der Luft. Wird rein erhalten durch Erhitzen des Hydroxyduls auf 100° unter Abschluss der Luft. — Schwarzes Pulver. Bei ungefähr 300° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzbar. Zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an, verwandelt sich mit Wasser zuerst in Hydroxydul und löst sich dann darin auf.

Thalliumoxyd Tl^2O^3. Entsteht beim Erwärmen von Thallium im Sauerstoffgase und durch Erhitzen des Hydroxyds auf 100°. — Schwarzes Pulver. In Wasser unlöslich. Spaltet sich bei Rothglühhitze in Sauerstoff und Oxydul. In Salzsäure als Chlorid löslich. Conc. heisse Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von Sauerstoff.

Thalliumhydroxydul $Tl.OH + H^2O$ bildet sich, wenn Thallium unter Wasser mit Luft oder Sauerstoff in Berührung kommt. Wird am leichtesten rein erhalten durch genaues Ausfällen einer Lösung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser und Eindampfen des Filtrats. — Farblose oder meistens gelb gefärbte, rhombische Prismen. In Wasser leicht und auch in Alkohol löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Zersetzt

Digitized by Google

sich bei 100°, im Vacuum schon bei gewöhnlicher Temperatur in Oxydul und Wasser.

Thalliumhydroxyd TlO.OH. Wird durch Fällung der Chloridlösung mit Kalilauge oder Ammoniak erhalten. Scheidet sich auch ab, wenn in die mit überschüssiger Kalilauge versetzte Lösung eines Oxydulsalzes Chlor geleitet oder zu derselben unterchlorigsaures Natrium gesetzt wird. Entsteht ferner am positiven Pol, wenn durch eine Lösung des schwefelsauren oder salpetersauren Oxydulsalzes ein electrischer Strom geleitet wird und scheidet sich auf dem Thallium ab, wenn dieses bei der electrischen Zersetzung von Schwefelsäure-haltigem Wasser als positiver Pol dient. — Braunes Pulver. Unlöslich in Wasser. Zerfällt schon bei 100° in Oxyd und Wasser. In verdünnten Säuren leicht und ohne Gasentwicklung löslich.

c. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

1. Oxydulsalze.

Salpetersaures Thallium NO^3Tl. Rhombische Prismen. In ungefähr 10 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich, sehr leicht in siedendem. Schmilzt bei ungefähr 205° ohne Zersetzung, zersetzt sich aber bei höherer Temperatur.

Kohlensaures Thallium. 1) *Neutrales* CO^3Tl^2. Entsteht, wenn feuchtes Thallium oder eine Lösung des Hydroxyduls längere Zeit mit der Luft in Berührung ist und lässt sich am leichtesten durch Sättigen der Lösung des Hydroxyduls mit Kohlensäure und Eindampfen erhalten. — Lange, farblose, glasglänzende, monokline Prismen. In 20 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter in siedendem zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung schmelzen, giebt aber bei höherer Temperatur Kohlensäure ab und verwandelt sich in Oxydul, oder in ein Gemenge von Oxyd und Oxydul.

2) *Saures* CO^3HTl. In kaltem Wasser leicht lösliche feine Nadeln.

Digitized by Google

Schwefelsaures Thallium. 1) *Neutrales* SO^4Tl^2. Farblose. rhombische Prismen. In 20 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 5 Th. von 100° löslich. Schmilzt bei Rothglühhitze unter Luftabschluss unzersetzt.

Mit den schwefelsauren Salzen von Magnesium, Zink, Nickel, Kupfer etc. bildet es Doppelsalze, die nach der Formel $(SO^4)^2MTl^2 + 6H^2O$ zusammengesetzt, den entsprechenden Kalium- und Ammoniumdoppelsalzen analog sind und wie diese monokline Krystalle bilden.

Mit schwefelsaurem Aluminium, schwefelsaurem Eisen und schwefelsaurem Chrom liefert es Doppelsalze, die den Alaunen (S. 345) vollständig analog sind: $(SO^4)^2AlTl + 12H^2O$, $(SO^4)^2FeTl + 12H^2O$, $(SO^4)^2CrTl + 12H^2O$, und wie diese aus den gemischten Salzlösungen leicht in regulären Octaëdern krystallisiren.

2) *Saures* $SO^4HTl + 3H^2O$. Krystallisirt nur aus Lösungen, die sehr viel freie Schwefelsäure enthalten, langsam in kurzen dicken Säulen.

Chromsaures Thallium. Das *neutrale Salz* CrO^4Tl^2 scheidet sich auf Zusatz von neutralem chromsaurem Kalium zu der wässrigen Lösung eines Thalliumsalzes ab. — Hellgelber, im Wasser unlöslicher Niederschlag. — Das *saure Salz* $Cr^2O^7Tl^2$ wird auf dieselbe Weise bei Anwendung von saurem chromsaurem Kalium oder durch Lösen des neutralen Salzes in heisser verdünnter Schwefelsäure oder durch Lösen des kohlensauren Salzes in überschüssiger Chromsäurelösung als ein rothes, in Wasser unlösliches, krystallinisches Pulver erhalten.

Phosphorsaures Thallium. 1) *Neutrales* PO^4Tl^3. Scheidet sich aus der mit überschüssiger Phosphorsäure oder mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium und dann mit Ammoniak versetzten Lösung eines Thalliumsalzes als weisser, seideglänzender krystallinischer Niederschlag ab. In 200 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 150 Th. von 100° löslich. In Lösungen von Ammoniumsalzen leicht löslich. Schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit.

Digitized by Google

2) *Einfach-saures* $PO^4HTl^2 + \frac{1}{2}H^2O$. Krystallisirt aus einer mit kohlensaurem Thallium neutralisirten Lösung von Phosphorsäure entweder wasserfrei in schwer löslichen Krystallen, oder mit 1 Mol. Krystallwasser in leicht löslichen rhombischen Krystallen.

3) *Zweifach-saures* PO^4H^2Tl. Farblose, perlglänzende monokline Prismen oder Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. Geht bei 240° in saures pyrophosphorsaures, bei Glühhitze in metaphosphorsaures Salz über.

Arsensaures Thallium. Das *neutrale Salz* AsO^4Tl^3 scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des zweifach-sauren Salzes in weissen seideglänzenden Nadeln ab. — Das *einfach-saure Salz* AsO^4HTl^2 wird durch Neutralisiren von Arsensäure mit kohlensaurem Thallium oder durch Auflösen des Metalles in Arsensäure und Abfiltriren der Lösung von dem gebildeten Arsenigsäure-Anhydrid erhalten. Durchsichtige, lange, dünne Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich. Schmilzt schon unter 120°. Das *zweifach-saure Salz* AsO^4H^2Tl bildet harte, glänzende, leicht lösliche Nadeln.

2. Oxydsalze.

Salpetersaures Thallium $(NO^3)^3Tl + 8H^2O$. Krystallisirt aus der Lösung des Hydroxyds in conc. Salpetersäure in farblosen, durchsichtigen Krystallen. Zersetzt sich schon unter 100° und beim Verdünnen der Lösung mit viel Wasser unter Abscheidung von Hydroxyd.

Schwefelsaures Thallium $(SO^4)^3Tl^2 + 7H^2O$. Wird durch Verdunsten der Lösung des Hydroxyds in verdünnter Schwefelsäure erhalten. — Dünne, farblose Blättchen. Verliert bei 220° nur 6 Mol. Wasser, bei höherer Temperatur giebt es Schwefelsäure, Schwefelsäure-Anhydrid und Sauerstoff ab und hinterlässt das schwefelsaure Oxydulsalz. Wird durch Wasser schon in der Kälte unter Abscheidung von Hydroxyd zersetzt.

Aus der Lösung des Hydroxyds in verdünnter Schwefelsäure scheiden sich auf Zusatz von schwefelsaurem Kalium oder Na-

Digitized by Google

trium schwer lösliche, krystallinische Doppelsalze: $(SO^4)^2TlK$ (?) und $(SO^4)^2TlNa$ ab, die durch Wasser ebenfalls zersetzt werden.

Phosphorsaures Thallium $PO^4Tl + 2H^2O$ und **arsensaures Thallium** $AsO^4Tl + 2H^2O$ sind gallertartige, in Wasser unlösliche Niederschläge, die auf Zusatz der freien Säuren zu der conc. Lösung des salpetersauren Oxydsalzes entstehen. Ersteres ist weiss, letzteres gelb.

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Thalliumsulfür Tl^2S. Wird aus einer alkalischen oder essigsauren Thalliumsalzlösung durch Schwefelwasserstoff oder die Sulfide der Alkalimetalle als schwarzer, amorpher Niederschlag, aus einer mit einer Spur Schwefelsäure angesäuerten Lösung des schwefelsauren Salzes durch Schwefelwasserstoff in kleinen, dunkelblauen, stark glänzenden Blättchen gefällt. Als krystallinische, schwarze, glänzende Masse wird es durch Zusammenschmelzen von 51 Th. Thallium und 4 Th. Schwefel im Gebläsefeuer erhalten. — In Wasser unlöslich, in Salpetersäure und Schwefelsäure leicht löslich. Oxydirt sich in gefälltem, feuchtem Zustande leicht an der Luft. Bei hoher Temperatur schmelzbar und krystallinisch erstarrend.

Thalliumsulfid Tl^2S^3. Wird durch Schmelzen von Thallium mit überschüssigem Schwefel und Verdampfen des Ueberschusses unter Luftabschluss erhalten. — Schwarze, leicht schmelzbare Masse. Bei Sommertemperatur weich, zu Fäden ausziehbar, unter 12° spröde. Wird von verdünnter Schwefelsäure nur in der Wärme angegriffen und ohne Abscheidung von Schwefel gelöst.

Durch Zusammenschmelzen des Sulfids mit dem Sulfür oder von 2 At. Thallium mit mehr als 1 und weniger als 3 At. Schwefel erhält man krystallinische Verbindungen oder Gemenge der beiden Sulfide von wechselnder Zusammensetzung.

Das Thalliumsulfid verhält sich wie das Anhydrid einer

Digitized by Google

Sulfosäure TlS.SH, deren Wasserstoff durch Metalle vertretbar ist.

Kalium-Thalliumsulfid TlS^2K. Bleibt zurück, wenn ein Gemenge von 1 Th. schwefelsaurem Thalliumoxydul mit 6 Th. kohlensaurem Kalium und 6 Th. Schwefel 10 Minuten im Gebläsefeuer erhitzt und die erkaltete Masse mit Wasser ausgelaugt wird. — Dunkel cochenillerothes, aus kleinen quadratischen Tafeln bestehendes Pulver. Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Schmilzt beim Erhitzen. Wasser und heisse Kalilauge oder Ammoniak wirken nicht darauf ein. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Selenthallium Tl^2Se. Wird durch Zusammenschmelzen der Elemente im richtigen Verhältniss erhalten. — Schwarze, leicht schmelzbare, harte, spröde Masse.

e. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Stickstoff- und **Phosphorthallium** sind nicht bekannt.

Ammoniakverbindungen. Aus den Lösungen des Chlorids und Bromids in Alkohol werden durch alkoholisches Ammoniak weisse krystallinische Niederschläge $TlCl^3 + 3NH^3$ und $TlBr^3 + 3NH^3$ gefällt. Die Chlorverbindung wird auch durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf das wasserfreie Chlorid und durch Zusatz von Ammoniak zu der conc. wässrigen Lösung desselben erhalten. — Beide Verbindungen sind sehr unbeständig, entwickeln beim Erwärmen Ammoniak und zersetzen sich mit Wasser sofort unter Abscheidung des Hydroxyds.

Mit *Arsen*, *Antimon*, *Wismuth* und vielen andern Metallen lässt sich das Thallium leicht zusammenschmelzen.

Digitized by Google

XIX. Gold. Au.

Atomgewicht 197. Wie das Thallium in einigen Verbindungen *einwerthig*, in anderen *dreiwerthig*.

Vorkommen. Fast nur gediegen, aber selten rein, meistens silberhaltig, in Gebirgsmassen eingesprengt oder in dem durch Zerstörung derselben gebildeten aufgeschwemmten Lande und im Flusssande. Mit Tellur verbunden neben anderen Metallen in den siebenbürgischen Tellurerzen (s. S. 46). In sehr kleiner Menge in vielen Silber-, Kupfer- und Bleierzen.

Gewinnung. Meistens mechanisch durch Abschlämmen der leichteren Massen (Waschen). Um es von Silber und anderen Metallen zu trennen, wird es mit Salpetersäure oder siedender conc. Schwefelsäure behandelt, wobei es ungelöst zurückbleibt, die anderen Metalle aber gleich oder bei nachherigem Zusatz von Wasser gelöst werden. Die Trennung vom Silber ist aber nur dann eine vollständige, wenn dieses an Quantität vorherrscht. Silberarme Legirungen müssen deshalb erst mit mehr Silber zusammengeschmolzen werden. Aus sehr silberarmem Golde kann man letzteres auch durch Behandeln mit Königswasser ausziehen, wobei das Silber als Chlorsilber abgeschieden wird. Aus der so erhaltenen Lösung wird das Gold durch Zusatz von Eisenvitriol wieder gefällt.

Eigenschaften. Rein gelbes, stark glänzendes Metall. Das natürlich vorkommende bildet zuweilen reguläre Krystalle. Weicher als Silber. Das dehnbarste von allen Metallen. Spec. Gewicht 19,33. Schmilzt erst bei über 1000° und bildet dann eine hellgrüne durchsichtige Flüssigkeit. Wird an der Luft, im Sauerstoff und durch Wasser bei keiner Temperatur oxydirt. In Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ganz unlöslich; in Königswasser leicht als Chlorid löslich.

Aus seinen Lösungen wird es durch die meisten anderen Metalle, durch Eisenvitriol, Oxalsäure und viele andere redu-

Digitized by Google

cirend wirkende Stoffe als ein braunes glanzloses Pulver oder (durch Oxalsäure) in glänzenden Krystallflittern gefällt.

Verbindungen des Goldes.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Goldchlorür AuCl. Wird durch Erhitzen des Chlorids auf 150° erhalten. — Weisses Pulver. Zersetzt sich bei höherer Temperatur in Gold und Chlor. Unlöslich in Wasser, wird davon aber in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch in Gold und Goldchlorid zersetzt.

Goldjodür AuJ. Bildet sich beim Uebergiessen des Chlorürs mit nicht überschüssiger Jodkaliumlösung und scheidet sich zugleich mit freiem Jod ab, wenn eine Goldchloridlösung vorsichtig mit einer Lösung von Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure versetzt wird. — Citronengelbes Pulver. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch in seine Elemente.

Goldcyanür Au.CN. Wird am leichtesten erhalten durch Eindampfen der mit Salzsäure versetzten Lösung des Kaliumgoldcyanürs im Wasserbade und Behandeln des Rückstandes mit Wasser, wobei es zurückbleibt. Bildet sich auch beim Uebergiessen von Goldhydroxyd mit wässriger Blausäure. — Gelbes krystallinisches, aus mikroskopischen sechsseitigen Tafeln bestehendes Pulver. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Zerfällt beim Erhitzen in Gold und Cyangas. Sehr leicht löslich in Lösungen von Cyankalium und anderen Cyanüren unter Bildung löslicher Doppelcyanüre:

Kalium-Goldcyanür AuCN + KCN. Krystallisirt leicht aus der Lösung des Cyanürs in Cyankalium. Bildet sich auch beim Auflösen von Knallgold (S. 388), Goldoxyd oder Schwefelgold in Cyankalium und selbst das metallische Gold löst sich bei Luftzutritt langsam in Cyankaliumlösung unter Bildung dieses Salzes. — Lange, farblose Prismen. In 7 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, sehr leicht in sieden-

Digitized by Google

dem löslich. Aus seiner Lösung schlagen viele Metalle, besonders unter Mitwirkung eines schwachen electrischen Stromes das Gold fest haftend auf sich nieder (galvanische Vergoldung).

Goldchlorid $AuCl^3$. Wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf das Gold und durch Auflösen von Gold in Königswasser und Eindampfen der Lösung zur Trockne. Rothe, krystallinische, zerfliessliche Masse. Zersetzt sich schon unter 200° in Goldchlorür und Chlor, lässt sich aber trotzdem in einem Chlorstrom bei 300° sublimiren und bildet dann lange röthliche Nadeln.

Mit Salzsäure und vielen Metallchloriden verbindet es sich zu krystallisirenden Doppelsalzen. Die *Salzsäure-Verbindung* krystallisirt aus der conc. Lösung des Goldes in Königswasser in langen, nadelförmigen, gelben Krystallen. Die *Chlorkalium-Verbindung* $AuCl^3 + KCl + 2^1/_2H^2O$ krystallisirt in gelben Prismen oder Tafeln, die *Chlornatrium-Verbindung* $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$ und die *Chlorammonium-Verbindung* $AuCl^3 + NH^4Cl + H^2O$ in langen Prismen.

Goldbromid $AuBr^3$. Wird durch Auflösen von Gold in Brom erhalten. — Gleicht dem Chlorid fast vollständig und giebt wie dieses krystallisirende Doppelsalze mit anderen Metallbromiden.

Goldjodid AuJ^3. Für sich nicht bekannt, weil es äusserst leicht in Jodid und Jod zerfällt. Doppelsalze desselben mit anderen Jodiden krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten einer mit diesen Jodiden versetzten Goldchloridlösung. Sie werden schon durch Wasser zersetzt.

Goldcyanid $Au(CN)^3 + 3H^2O$. Wird aus dem Silber-Goldcyanid (Niederschlag, den salpetersaures Silber in der Lösung des Kalium-Goldcyanids erzeugt) durch Zersetzung mit einer unzureichenden Menge sehr verdünnter Salzsäure und Verdunsten der Lösung im Vacuum erhalten. — Grosse, farb-

Digitized by Google

lose, tafelförmige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Kalium-Goldcyanid $Au(CN)^3 + KCN + H^2O$. Scheidet sich beim Erkalten einer mit Goldchlorid vermischten heissen conc. Cyankaliumlösung ab. — Farblose tafelförmige Krystalle.

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Goldoxydul Au^2O. Entsteht beim Uebergiessen des Chlorürs mit Kalilauge. — Dunkelblauviolettes Pulver. Zerfällt schon bei 150° in Gold und Sauerstoff. Salzsäure zersetzt es in Goldchlorid und Gold. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken nicht darauf ein.

Goldoxyd Au^2O^3. Wird erhalten durch Digestion einer Goldchloridlösung mit Magnesia und Behandeln des Niederschlags (von Magnesiumaurat) mit conc. Salpetersäure. Oder man versetzt eine Goldchloridlösung mit so viel Kalilauge, dass der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, erhitzt die Lösung einige Zeit zum Sieden, fügt Schwefelsäure hinzu und reinigt den noch Kalium-haltigen Niederschlag durch Lösen in conc. Salpetersäure und Fällen mit Wasser. — Braunes Pulver, zersetzt sich theilweise schon bei 100°, vollständig bei 245° in Gold und Sauerstoff.

Goldhydroxyd $Au(OH)^3$. Wird auf dieselbe Weise, wie das Oxyd erhalten, wenn die Niederschläge schliesslich mit verdünnter, anstatt mit conc. Salpetersäure behandelt werden. Es bildet sich ferner als Kruste auf dem Golde, wenn dieses als positiver Pol bei der Zersetzung von Schwefelsäure-haltigem Wasser angewandt wird. — Röthlich gelbes Pulver. Wird schon bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln langsam, am Lichte rascher in Sauerstoff, Wasser und Gold zersetzt.

Das Goldhydroxyd besitzt keine basischen Eigenschaften, sondern verhält sich wie eine schwache Säure. Es löst sich leicht in Kalilauge und aus dieser Lösung krystallisirt beim Verdunsten, schliesslich im Vacuum *Kaliumaurat* (Goldoxyd-

Digitized by Google

Kali, goldsaures Kalium) AuO.OK + $3H^2O$ in hellgelben, warzenförmig gruppirten Nadeln, die sich in Wasser leicht zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösen. Aus dieser Lösung werden durch viele Metallsalze analoge, in Wasser unlösliche Verbindungen gefällt.

c. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

Eigentliche Goldsalze sind nicht bekannt. Man kennt nur einige Doppelsalze von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Gold mit anderen schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen. Das am besten bekannte dieser Salze ist:

Unterschwefligs. Gold-Natrium $S^2O^3Au^2+3(S^2O^3Na^2)+4H^2O$. Wird durch Zusatz von Alkohol aus einer mit unterschwefligsaurem Natrium vermischten Lösung von Goldchlorid gefällt. — Farblose, nadelförmige Krystalle. In Wasser leicht löslich. Aus dieser Lösung wird durch Eisenvitriol und Oxalsäure kein Gold gefällt.

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefelgold Au^2S^3. Wird durch Schwefelwasserstoff aus einer kalten Goldchloridlösung gefällt (aus einer siedenden fällt metallisches Gold). — Schwarzer, wasserhaltiger Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den Sulfiden der Alkalimetalle unter Bildung salzartiger Verbindungen, von denen die *Kaliumverbindung* AuSK (?) zerfliesslich und schwer krystallisirt zu erhalten ist; die *Natriumverbindung* AuSNa+$4H^2O$ krystallisirt in farblosen sechsseitigen Säulen, die sich an der Luft schnell braun färben. In ihrer Lösung wird durch Säuren ein gelbbrauner Niederschlag erzeugt.

e. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Knallgold. Beim Uebergiessen von Goldoxyd mit Ammoniak entsteht ein gelbbraunes Pulver, welches in trocknem Zustande bei gelindem Erwärmen und durch den Stoss äusserst heftig und mit starkem Knalle explodirt. Eine ähnliche, aber, wie

Digitized by Google

es scheint, chlorhaltige Verbindung, scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Goldchlorid ab. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nicht bekannt.

f. Legirungen.

Das Gold lässt sich mit sehr vielen Metallen leicht zusammenschmelzen. Von diesen Legirungen sind die mit Kupfer und Silber die wichtigsten. Sie dienen zur Herstellung von Geräthen, Schmucksachen und Münzen. Die Legirung mit Kupfer ist röthlich gelb, die mit Silber heller als das reine Gold. Zu Schmuckgegenständen wird meistens eine Legirung von 580 Gold und 420 Kupfer (14 karätiges Gold) angewandt. Von den Goldmünzen sind die Dukaten am reichsten an Gold. Sie enthalten in 1000 Th. durchschnittlich 980 Th. Gold. Louis d'or, Friedrichs d'or, Kronen und die neuen deutschen Goldmünzen enthalten in 1000 Th. 900 Th. Gold.

XX. Gruppe des Zinn's.

Diese Gruppe wird von den vier ähnlichen Elementen *Zinn*, *Titan*, *Zirconium* und *Thorium* gebildet. Sie sind *vierwerthig* und nur das Zinn bildet auch einige Verbindungen, in denen es sich wie ein zweiwerthiges Element verhält. Im Allgemeinen schliessen sich diese Elemente an das Silicium und den Kohlenstoff (S. 109) an und zeigen besonders mit dem ersteren in ihrem chemischen Verhalten viele Analogien.

1. Zinn. Sn.

Atomgewicht 118.

Vorkommen. Nicht sehr verbreitet und nur an einzelnen Orten in grösserer Menge. Niemals gediegen. Fast nur als Oxyd (Zinnstein).

Gewinnung. Die rohen Erze, welche meistens viel Gangart enthalten, werden durch Pochen zerkleinert und durch Schlämmen von den leichteren Theilen befreit, geröstet um

Digitized by Google

beigemengte Kiese zu zersetzen, dann abermals geschlämmt und schliesslich mit Kohle gemengt in Flammöfen geschmolzen oder unter Beimischung geeigneter, Schlacke bildender Zuschläge in Schachtöfen in mit Kohle abwechselnden Schichten niedergeschmolzen. Das so gewonnene Zinn enthält noch fremde Metalle (Eisen, Kupfer, Arsen, Antimon). Um es davon zu reinigen schmilzt man es bei möglichst niedriger Temperatur und lässt es von dem ungeschmolzenen Theil (Legirung von Zinn mit den fremden Metallen) abfliessen.

Das käufliche Zinn enthält meistens noch kleine Mengen von Kupfer und Blei.

Eigenschaften. Fast silberweisses, stark glänzendes Metall, weicher als Gold, aber härter als Blei. Leicht krystallisirbar. Spec. Gewicht 7,29. Sehr dehnbar, lässt sich zu sehr dünnen Blättern (Stanniol) ausschlagen, wird aber bei 200° spröde. Schmilzt bei 228° und oxydirt sich dabei an der Luft oberflächlich. Bei Weissglühhitze siedet es und verbrennt, wenn die Luft freien Zutritt hat mit intensivem weissem Licht. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich an der Luft und im Wasser nicht. Von heisser Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung als Chlorür gelöst. Conc. Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von Schwefligsäure-Anhydrid in schwefelsaures Oxydulsalz, conc. Salpetersäure oxydirt es, ohne es zu lösen, von verdünnter kalter Salpetersäure wird es langsam ohne Gasentwicklung, aber unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammonium als salpetersaures Oxydulsalz gelöst.

2. Titan. Ti.

Atomgewicht 50.

Vorkommen. Ziemlich selten. Nur in Verbindung mit Sauerstoff als Titansäure-Anhydrid (Rutil, Anatas, Brookit) und als titansaure Salze (Titaneisen, Titanit, Perowskit, Polykras etc.)

Digitized by Google

Darstellung. Durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Kalium oder besser durch Ueberleiten von Natriumdämpfen über dasselbe Salz im Wasserstoffstrom. Beim Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser bleibt es zurück.

Eigenschaften. Graues, dem mit Wasserstoff reducirten Eisen ähnliches Pulver. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft und beim Einstreuen in eine Flamme mit grossem Glanze. Zersetzt das Wasser schon bei 100⁰. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung.

3. Zirconium. Zr.

Atomgewicht 89,6.

Vorkommen. Sehr selten. Fast nur als Silicat im Zircon (Hyazinth) und einigen noch selteneren Mineralien.

Darstellung. In amorphem Zustande aus Fluorzirconkalium wie das Titan; in krystallisirtem durch Erhitzen von 1 Th. Fluorzirconkalium mit $1^1/_2$ Th. Aluminium in einem Kohlentiegel auf Weissglühhitze und Auflösen des Aluminiums in verdünnter Salzsäure.

Eigenschaften. In amorphem Zustande ist es ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft leicht zu Oxyd verbrennt. In krystallisirtem Zustande bildet es breite, stark glänzende, spröde, dem Antimon ähnliche Blätter, von 4,15 spec. Gewicht. Aeusserst schwer schmelzbar. Wird bei Rothglühhitze von Sauerstoff noch nicht angegriffen, bei Weissglühhitze überzieht es sich mit einer dünnen, irisirenden Oxydschicht, im Knallgasgebläse verbrennt es. Von schmelzendem Kalihydrat, aber nicht von schmelzendem Salpeter und chlorsaurem Kalium wird es oxydirt. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure wirken selbst in conc. Zustande und heiss nur langsam darauf ein, Königswasser löst es leichter. Von Flusssäure wird es schon in der Kälte leicht unter Wasserstoff-Entwicklung gelöst.

Digitized by Google

4. Thorium. Th.

Atomgewicht 231.

Vorkommen. Sehr selten. Hauptsächlich als Silicat im Thorit und Orangit, als phosphorsaures Salz zugleich mit Cer, Lanthan und Didym im Monazit, als niobsaures Salz mit vielen anderen Elementen im Pyrochlor, Euxenit und anderen sehr seltenen Mineralien.

Darstellung. Aus dem Chlorid durch Zersetzung mit Natrium oder Kalium.

Eigenschaften. Dunkelgraues Pulver von 7,7 spec. Gewicht, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit starkem Glanz. Zersetzt das Wasser nicht. Wird von Salpetersäure leicht, von Salzsäure schwer, von Schwefelsäure nur in der Wärme gelöst.

Verbindungen der vier Elemente.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Die normalen Verbindungen sind nach der Formel MCl^4 zusammengesetzt, vom Zinn sind ausserdem Verbindungen MCl^2 und vom Titan Verbindungen M^2Cl^6 bekannt.

Zinnchlorür $SnCl^2$. Entsteht beim Erhitzen von Zinn in trocknem Salzsäuregas und beim Auflösen von Zinn in conc. Salzsäure. — Bildet wasserfrei eine weisse, krystallinische Masse, die bei 250 schmilzt und bei höherer Temperatur ohne Zersetzung destillirt werden kann. Aus seiner Lösung krystallisirt es mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen monoklinen Prismen (Zinnsalz), die bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° ihr Wasser fast vollständig abgeben und dann bei der Destillation wasserfreies Chlorür geben. In Wasser leicht löslich. Die Lösung wirkt kräftig reducirend, scheidet aus Quecksilbersalzen metallisches Quecksilber ab und absorbirt selbst aus der Luft Sauerstoff, wodurch sich Zinnchlorid und ein weisses in Wasser unlösliches Oxychlorid bildet.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle und vieler anderer Metalle verbindet es sich zu gut krystallisirenden Doppel-

Digitized by Google

salzen: $SnCl^2 + 2KCl + H^2O$ und $SnCl^2 + 2NH^4Cl + H^2O$ bilden farblose rhombische Krystalle.

Zinnchlorid (Spiritus fumans Libavii) $SnCl^4$. Bildet sich, wenn über erhitztes Zinn oder Zinnchlorür trocknes Chlorgas geleitet wird und wird durch Rectification über Zinnfeile gereinigt. — Farblose Flüssigkeit, bei — 20⁰ noch flüssig. Spec. Gewicht 2,27. Siedepunkt 115⁰. Raucht an feuchter Luft stark. Zieht aus der Luft Wasser an und verwandelt sich damit in eine weisse krystallinische Masse (Zinnbutter) $SnCl^4 + 3H^2O$. Beim Mischen mit wenig Wasser entstehen krystallinische Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt (4, 5, 8 und 9 Mol.), die sich in mehr Wasser klar auflösen. Aus dieser Lösung wird durch Kochen Zinnsäure gefällt.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle verbindet es sich zu den Doppelsalzen: $SnCl^4 + 2KCl$, $SnCl^4 + 2NaCl$, $SnCl^4 + 2NH^4Cl$ (Pinksalz), welche sämmtlich in regulären Octaëdern oder Würfeln krystallisiren. Aehnliche Verbindungen liefert es mit vielen anderen Metallchloriden, mit Phosphorchlorid: $SnCl^4 + PCl^5$ (farblose, unzersetzt sublimirbare Krystalle), mit Schwefeltetrachlorid: $SnCl^4 + 2SCl^4$ (gelbe Krystalle, welche sich bilden, wenn über Zweifach Schwefelzinn bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Chlorgas geleitet wird), mit Chlorstickoxyd: $SnCl^4 + 2NOCl$ (hellgelb, in diamantglänzenden Octaëdern sublimirbar).

Titanchlorid $TiCl^4$. Ueber ein Gemenge von Titansäure-Anhydrid (künstlichem oder fein gepulvertem Rutil) mit Kohle, welches man mit Hülfe von Stärke zu Kugeln geformt und stark ausgeglüht hat, wird bei Rothglühhitze trocknes Chlorgas geleitet und das in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangene Chlorid durch Schütteln mit Quecksilber und wiederholte Rectification von freiem Chlor und Eisenchlorid befreit. — Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,76. Siedepunkt 136⁰. Verhält sich gegen Wasser, wie das Zinnchlorid.

Digitized by Google

Verbindet sich mit Phosphorchlorid, Phosphoroxychlorid, Schwefeltetrachlorid, Chlorstickoxyd etc. zu Doppelchloriden, die den Verbindungen des Zinnchlorids sehr ähnlich sind.

Titanhexachlorid Ti^2Cl^6. Bildet sich, wenn die Dämpfe des Tetrachlorids zugleich mit trocknem Wasserstoffgas durch eine rothglühende Röhre geleitet werden. — Stark glänzende, dunkelviolette Schuppen. Zerfliesslich. In Wasser mit violetter Farbe löslich. Diese Lösung wirkt sehr kräftig reducirend und entfärbt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn eine Lösung von Titansäure in Salzsäure mit Kupfer oder fein zertheiltem Silber erhitzt wird neben Kupferchlorür und Chlorsilber, aber sie kann aus der Lösung nicht isolirt werden.

Zirconchlorid $ZrCl^4$. Wird wie das Titanchlorid bereitet. — Weisse, krystallinische, ohne Zersetzung flüchtige Masse. Wird von Wasser unter Freiwerden von viel Wärme gelöst. Aus dieser Lösung, die auch durch Auflösen von Zirconhydroxyd in Salzsäure erhalten werden kann, krystallisirt beim Verdunsten ein Oxychlorid $ZrOCl^2 + 4\frac{1}{2}H^2O$ (oder $+ 9H^2O$) in farblosen, seideglänzenden Prismen.

Thorchlorid $ThCl^4$. Wird wie das Titanchlorid bereitet. Rechtwinklige vierseitige Tafeln. Sublimirbar, aber noch nicht bei 440^0. Zerfliesslich. In Wasser unter Erhitzung löslich. Die salzsaure Lösung des Oxyds hinterlässt beim Verdunsten eine nicht krystallisirende Salzmasse, die beim Erhitzen wieder in Oxyd übergeht. — Bildet mit Chlorkalium und Chlorammonium krystallinische Doppelchloride.

Zinnbromür $SnBr^2$. Wird wie das Chlorür bereitet. — Grauweisse, krystallinische Masse. Leicht löslich. Die Lösung liefert beim Verdunsten keine Krystalle.

Zinnbromid $SnBr^4$. Entsteht beim Zusammenbringen der beiden Elemente. — Weisse, krystallinische, leicht schmelzbare und sublimirbare Masse.

Digitized by Google

Titanbromid $TiBr^4$. Wird wie das Chlorid bereitet. — Gelbe krystallinische Masse. Schmelzpunkt 39°, Siedepunkt 230°.

Zirconbromid $ZrBr^4$. Weisses, krystallinisches, sublimirbares Pulver. Zersetzt sich mit Wasser heftig in Bromwasserstoffsäure und das *Oxybromid* $ZrOBr^2$, welches beim Verdunsten der Lösung in durchsichtigen nadelförmigen Krystallen erhalten wird.

Zinnjodür SnJ^2. Wird durch Behandlung von pulverförmigem Zinn oder von Zinnchlorür mit Jodwasserstoffsäure erhalten. — Rothgelbe Nadeln. Bei der Temperatur des schmelzenden Glases destillirbar. Wird durch Wasser theilweise zersetzt. Giebt mit den Jodüren der Alkalimetalle ähnliche Verbindungen, wie das Chlorür.

Zinnjodid SnJ^4. Entsteht durch directe Vereinigung unter Lichtentwicklung, wenn ein Gemenge der beiden Elemente auf 50° erhitzt, oder eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit Zinn bei gewöhnlicher Temperatur digerirt wird. In beiden Fällen entsteht selbst bei Gegenwart von überschüssigem Zinn nur das Jodid. — Orangerothe Octaëder. Schmelzpunct 146°. Siedepunct 295°. Verbindet sich nicht mit Metalljodiden.

Titanjodid TiJ^4. Wird erhalten durch Leiten von Joddämpfen über glühendes Titan oder durch Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in Titanchlorid unter allmählichem Erhitzen bis zum Sieden und wiederholte Destillation des braunen Productes im Wasserstoffstrom. — Braunrothe, metallglänzende Masse. Schmilzt bei 150° und erstarrt erst unter 100° wieder zu grossen Octaëdern, welche sich nach einigen Tagen in Büschel von seideglänzenden Prismen verwandeln. Raucht an der Luft, lässt sich bei etwas über 360° ohne Zersetzung destilliren. In Wasser leicht löslich. Aus der an der Luft braun werdenden Lösung scheidet sich Titansäure ab.

Digitized by Google

Die *Jodide* von Zirconium und Thorium sind nicht genau bekannt.

Zinnfluorür $SnFl^2$. Krystallisirt beim Eindampfen der Lösung von Zinn in Flusssäure im Vacuum in kleinen glänzenden monoklinen Krystallen.

Zinnfluorid $SnFl^4$. In isolirtem Zustande nicht bekannt. Mit anderen Fluoriden liefert es krystallisirende Doppelsalze, die den Kieselfluorverbindungen analog zusammengesetzt und grösstentheils mit diesen isomorph sind. *Kaliumzinnfluorid* (Fluorzinnkalium) $SnFl^4 + 2KFl + H^2O$ und *Natriumzinnfluorid* $SnFl^4 + 2NaFl$ krystallisiren aus der mit Flusssäure neutralisirten Lösung der zinnsauren Salze beim Verdunsten, ersteres in blättrigen oder körnigen, letzteres in undeutlichen Krystallen und lösen sich in 15—20 Th. Wasser. — Das *Baryumsalz* $SnFl^4 + BaFl^2$ scheidet sich aus siedend heissen Lösungen wasserfrei als schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag ab, aus verdünnten Lösungen krystallisirt es mit 3 Mol. Krystallwasser in monoklinen Krystallen. — Das *Strontiumsalz* $SnFl^4 + SrFl^2 + 2H^2O$ und das *Calciumsalz* $SnFl^4 + CaFl^2 + 2H^2O$ bilden monokline Krystalle. Das *Magnesium-*, *Zink-*, *Cadmium-*, *Nickel-* und *Mangansalz* krystallisiren mit 6 Mol. Krystallwasser in hexagonalen Krystallen, das *Kupfersalz* mit 4 Mol. in blauen monoklinen Krystallen.

Titanfluorid $TiFl^4$. In reinem Zustande nicht genau bekannt. Eine wässrige Lösung des Fluorids oder einer Titanfluorwasserstoffsäure $TiFl^4 + 2FlH$ wird durch Lösen von Titansäure in Flusssäure erhalten. Durch Neutralisiren dieser sauren Lösung mit den Oxyden, Hydroxyden oder kohlensauren Salzen der Metalle erhält man Doppelfluoride, die in ihrer Zusammensetzung, ihrer Krystallform und ihren sonstigen Eigenschaften vollständig ähnlich den entsprechenden Zinnverbindungen sind.

Titanhexafluorid Ti^2Fl^6. Entsteht, wenn über erhitztes Fluortitankalium ein Gemenge von Salzsäure und Wasserstoff

Digitized by Google

geleitet wird. — Purpurrothe, prismatische Krystalle. Löslich in Wasser.

Zirconfluorid $ZrFl^4$. Entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein weissglühendes Gemenge des Oxyds mit Flussspath. — Farblose, durchsichtige krystallinische Masse. Bei Weissglühhitze flüchtig. Wird von Wasser nicht gelöst und von Säuren nicht angegriffen. — Wenn das Oxyd mit überschüssigem Fluorammonium gelinde geglüht wird, bleibt eine Masse, die sich in wässriger Flusssäure leicht löst. Aus dieser Lösung scheiden sich bei vorsichtigem Verdunsten kleine glänzende Krystalle $ZrFl^4 + 3H^2O$ ab, die sich in Flusssäure-haltigem Wasser ohne Zersetzung lösen. Beim Erhitzen für sich zersetzen sie sich und hinterlassen reines Oxyd.

Mit anderen Fluormetallen liefert es ähnliche Doppelfluoride wie die Zinn- und Titanverbindung. Vom *Fluorzirconkalium* sind drei verschiedene Verbindungen bekannt: $ZrFl^4 + 2KFl$ (rhombische Prismen, in 70 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 4 Th. von 100⁰ löslich), $ZrFl^4 + 3KFl$ (reguläre Octaëder) und $ZrFl^4 + KFl + H^2O$ (monokline Krystalle). Nur die erstere Verbindung ist beständig, die beiden letzteren werden durch Wasser zersetzt und gehen beim Umkrystallisiren aus Wasser in die erste über. Das Fluorzirconkalium ist sehr geeignet zur Darstellung des Zirconiums und reiner Zirconverbindungen. Man erhält es aus dem Zircon (kieselsaures Zirconium), wenn man diesen in sehr fein gepulvertem Zustande mit 2—3 Th. Fluorwasserstoff-Fluorkalium anfangs gelinde, nachher stark erhitzt, dann die erkaltete Masse mit Flusssäure-haltigem Wasser behandelt, von dem unlöslichen Kieselfluorkalium abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet.

Thorfluorid $ThFl^4 + 4H^2O$. Scheidet sich auf Zusatz von Flusssäure zu der Lösung des Chlorids als weisser, anfangs gallertartiger, aber bald pulverig werdender Niederschlag ab. In Wasser und Flusssäure unlöslich. Verliert das Wasser bei 200⁰ nur unvollständig und hinterlässt beim Glühen das

Digitized by Google

Oxyd. — *Fluorthorkalium* $ThFl^4 + 2KFl + 2H^2O$ entsteht beim Kochen von frisch gefälltem Thorhydroxyd mit einer conc. Lösung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium und freier Flusssäure als schweres weisses Pulver.

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Die normalen Oxyde sind nach der Formel MO^2 zusammengesetzt. Ausserdem sind vom Zinn und Titan auch Sesquioxyde M^2O^3 und vom Zinn auch ein Oxydul MO bekannt. Die Hydroxyde entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Oxyden.

Zinnoxydul SnO. Wird aus dem Hydroxydul durch Erhitzen im Kohlensäurestrom oder durch längeres Kochen mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge verdünnter Kalilauge erhalten. —Braunschwarzes Pulver oder (auf die letztere Weise bereitet) kleine, glänzende, schwarze reguläre Krystalle. Wird bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht verändert, beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt zu Zinnsäure-Anhydrid.

Zinnsesquioxyd Sn^2O^3. Wenig bekannt. Wird aus dem entsprechenden Hydroxyd durch Erhitzen im Kohlensäurestrom erhalten. — Schwarzbraunes Pulver.

Titansesquioxyd Ti^2O^3. Entsteht, wenn Titansäure-Anhydrid in einem Strom von Wasserstoff geglüht wird. — Schwarzes Pulver. Oxydirt sich an der Luft erst bei sehr hoher Temperatur. In Salzsäure und Salpetersäure unlöslich, in Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

Zinnsäure-Anhydrid (Zinnoxyd) SnO^2. Kommt als *Zinnstein* in quadratischen Krystallen oder derbe in fest verwachsenen, körnigen Massen von 6,8 spec. Gewicht, besonders in Cornwall, Ostindien und im Erzgebirge vor. Wird durch Glühen von Zinn an der Luft oder des Hydroxyds (Zinnsäure) als ein weisses, amorphes Pulver erhalten, welches sich beim Glühen in einem langsamen Strom von Salzsäure in kleine

Digitized by Google

quadratische Krystalle verwandelt. Ebenso wird es erhalten, wenn die Dämpfe von Zinnchlorid und Wasser gleichzeitig durch eine glühende Porzellanröhre geleitet werden. — Nicht schmelzbar. In Säuren fast vollständig unlöslich. Auch beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium wird es nicht verändert. Beim Schmelzen mit den Hydroxyden der Alkalimetalle verwandelt es sich in lösliche zinnsaure Salze.

Titansäure-Anhydrid TiO^2. Bildet drei verschiedene Mineralien: den *Rutil*, meist roth oder braun gefärbte quadratische Säulen von 4,3 spec. Gewicht; den *Anatas*, ebenfalls quadratische aber auf die Form des Rutils nicht zurückführbare Krystalle von 3,9 spec. Gewicht und den *Brookit*, rhombische Krystalle von 4,1 spec. Gewicht. Durch Glühen der Hydroxyde erhalten, bildet es ein weisses, amorphes, nicht schmelzbares Pulver, welches bei langem Erhitzen dichter wird, sich bräunlich färbt und beim Erhitzen in einem Salzsäurestrom auf sehr hohe Temperatur krystallinisch wird und die Form des Rutils annimmt. Krystallisirt erhält man das Anhydrid auch, wenn über geschmolzenes Fluortitankalium ein Gemenge von Salzsäuregas und Wasserdampf, oder über Fluorkalium ein Gemenge von Titanchlorid, Salzsäure und feuchtem Wasserstoff geleitet wird. Bei sehr hoher Temperatur entsteht dabei Rutil, bei einer zwischen den Siedepuncten des Cadmiums und Zinks liegenden Temperatur Brookit und bei einer nicht über den Siedepunct des Cadmiums steigenden Temperatur Anatas. — In Säuren fast vollständig unlöslich. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium und nachheriges Behandeln mit heissem (aber nicht siedendem) Wasser wird es gelöst.

Zirconoxyd (Zirconerde) ZrO^2. Wird durch Glühen des Hydroxyds erhalten, welches dabei unter Erglühen in Oxyd übergeht. — Weisses, sehr hartes, nicht schmelzbares Pulver. Strahlt im Knallgasgebläse sehr intensives Licht aus. In Säuren unlöslich, nur in conc. Schwefelsäure langsam löslich.

Thoroxyd (Thorerde) ThO^2. Durch Glühen des Hydroxyds. — Weisses, unschmelzbares Pulver von 9,0—9,2 spec. Gewicht,

Digitized by Google

welches bei starkem Erhitzen mit entwässertem Borax in kleine quadratische Säulen übergeht. In Säuren langsam löslich.

Zinnhydroxydul $Sn(OH)^2$. Wird durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natrium erhalten. — Weisser Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge, aber nicht in Ammoniak. Beim Kochen dieser Lösung zersetzt es sich unter Bildung von zinnsaurem Kalium und Abscheidung von metallischem Zinn, beim langsamen Eindampfen scheidet die Lösung Krystalle von Oxydul ab.

Das dem Zinnsesquioxyd entsprechende Hydroxyd $Sn^2(OH)^6$ (?) scheidet sich, wenn eine Zinnchlorürlösung mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd versetzt und zum Sieden erhitzt wird, als ein graulich weisser, schleimiger Niederschlag ab, der in Ammoniak löslich ist, sich an der Luft zu Zinnsäure oxydirt und beim Erhitzen unter Luftabschluss in Zinnsesquioxyd übergeht. — Die analoge Titanverbindung wird aus der Lösung des Hexachlorids durch Ammoniak als brauner Niederschlag gefällt; sie ist sehr unbeständig und verwandelt sich unter Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in Titansäure.

Zinnsäure (Zinnhydroxyd, Zinnoxydhydrat). Wird erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Natrium oder Ammoniak zu einer Lösung des Zinnchlorids in Wasser. — Weisser Niederschlag, leicht löslich in conc. Salzsäure und Salpetersäure und in verdünnter Kali- oder Natronlauge. Bei längerem Verweilen unter Wasser verliert er seine Löslichkeit in conc. Säuren. Seine Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit bekannt. — Das normale Hydroxyd $Sn(OH)^4$ (Metazinnsäure, Metazinnoxydhydrat) bildet sich, wenn Zinn mit mässig conc. Salpetersäure behandelt wird, als ein weisses Pulver. Bei längerem Verweilen im Vacuum verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser in das Hydroxyd $SnO^2(OH)^2$. Es ist in Salpetersäure unlöslich, von conc. Salzsäure wird es in eine

Digitized by Google

weisse Verbindung verwandelt, welche sich in reinem Wasser, aber nicht in der conc. Säure löst. Auch von Natronlauge wird es nicht gelöst, sondern in ein Natriumsalz verwandelt, welches in Wasser, aber nicht in Natronlauge löslich ist.

Die verschiedenen Eigenschaften der beiden Hydroxyde sind wahrscheinlich durch eine verschiedene Zusammensetzung bedingt.

Titansäure (Titansäurehydrat). Das normale Hydroxyd $Ti(OH)^4$ wird als weisses Pulver erhalten, wenn zu der salzsauren Lösung Ammoniak gesetzt wird und der Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet wird. Bei längerem Verweilen über Schwefelsäure verwandelt es sich in das Hydroxyd $TiO(OH)^2$. Beim Erwärmen gehen diese Hydroxyde, ähnlich wie die Kieselsäure (S. 118), unter Abspaltung von Wasser und Vereinigung mehrerer Reste durch Sauerstoffbindung in complicirt zusammengesetzte *Polytitansäuren* über. Eine solche Verbindung scheint auch die sogenannte *Metatitansäure* zu sein, welche sich als weisses Pulver beim Kochen einer verdünnten schwefelsauren Lösung abscheidet. — Die Eigenschaften der verschiedenen Hydroxyde sind sehr ähnlich, aber in ihren Löslichkeitsverhältnissen sind sie verschieden. Das durch Ammoniak in der Kälte gefällte Hydroxyd ist in verdünnten Säuren leicht löslich, verliert diese Löslichkeit aber grösstentheils schon beim Auswaschen mit heissem Wasser, die aus der schwefelsauren Lösung durch Kochen gefällte Metatitansäure ist in Säuren, mit Ausnahme von conc. Schwefelsäure ganz unlöslich.

Zirconhydroxyd $Zr(OH)^4$. Wird aus einer kalten Zirconsalzlösung durch Ammoniak als voluminöser Niederschlag gefällt, der in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Beim Trocknen in der Wärme oder wenn es mit siedendem Wasser gewaschen wird oder wenn die Fällung in heissen Lösungen vorgenommen wird, entsteht ein anderes Hydroxyd, welches sich in Säuren nur äusserst langsam löst. In Kali- und Natronlauge und Ammoniak unlöslich.

Digitized by Google

Thorhydroxyd $Th(OH)^4$ (?). Weisser, in Säuren leicht, in Alkalien unlöslicher Niederschlag.

c. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

1. Oxydulsalze.

Nur vom Zinn sind einige dem Chlorür entsprechende, wenig beständige Salze bekannt.

Schwefelsaures Zinn SO^4Sn. Entsteht beim Behandeln von überschüssigem Zinn mit warmer conc. Schwefelsäure als weisse Salzmasse. In kaltem und siedendem Wasser ungefähr gleich (in $5\frac{1}{2}$ Th.) löslich. Scheidet sich beim Verdunsten im Vacuum daraus in kleinen körnigen Krystallen ab. — Verbindet sich mit schwefelsaurem Kalium zu einem in feinen seideartigen Nadeln krystallisirenden Doppelsalz. — Aus einer mit schwefelsaurem Kalium vermischten heissen Zinnchlorürlösung scheidet sich eine Verbindung $4[(SO^4)^2SnK^2] + SnCl^2$ in kleinen glänzenden hexagonalen Krystallen ab.

Phosphorsaures Zinn. Durch Zusatz von Zinnchlorürlösung zu einer überschüssigen, mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium entsteht ein weisser Niederschlag, der ein Gemenge der beiden Salze $(PO^4)^2Sn^3$ und PO^4HSn zu sein scheint. Ist aber umgekehrt das Zinnchlorür sehr concentrirt und im Ueberschuss vorhanden, so wird ein voluminöser, aber bald körnig krystallinisch werdender Niederschlag $(PO^4)^2Sn^3 + SnCl^2 + 2H^2O$ gefällt.

2. Oxydsalze.

Die basische Eigenschaft der Hydroxyde $M(OH)^4$ oder $MO^2(OH)^2$, d. h. die Fähigkeit, ihren Wasserstoff gegen Säurebildende Atomgruppen auszutauschen, ist beim Zinn nur sehr geringe, nimmt aber beim Uebergang zum Thorium in der Reihenfolge Sn, Ti, Zr, Th successive zu.

Die *salpetersauren Salze* vom Zinn sind nicht, vom Titan, Zirconium und Thorium wenig bekannt.

Digitized by Google

Schwefelsaures Zinn. Aus einer stark verdünnten Lösung von Zinnchlorid oder den Hydroxyden in Salzsäure wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure alles Zinn als schwefelsaures Salz gefällt, welches beim Erhitzen vollständig und beim Waschen mit siedendem Wasser fast vollständig die Schwefelsäure verliert und in Oxyd oder Hydroxyd übergeht.

Schwefelsaures Titan $SO^4(TiO)$. Wird erhalten, wenn die mit Ammoniak gefällte und getrocknete Titansäure in überschüssiger conc. Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand zuerst auf einer porösen Thonplatte und dann bei 350—400° getrocknet wird. — Weisses Pulver, wird durch Waschen mit Wasser zersetzt, aber nicht vollständig in Titansäure verwandelt.

Schwefelsaures Zirconium $(SO^4)^2Zr$. Bleibt zurück, wenn die Lösung des Oxyds oder Hydroxyds in ziemlich conc. Schwefelsäure bei nicht zu hoher Temperatur zur Trockne gebracht wird. Es ist in kaltem Wasser langsam, in heissem rasch löslich und bleibt beim Verdunsten der Lösung als amorphe Masse zurück. Enthält die Lösung aber freie Schwefelsäure oder fügt man Alkohol hinzu, so scheiden sich wasserhaltige Krystalle ab. Die conc. Lösung dieses Salzes löst frisch gefälltes Zirconhydroxyd auf und hinterlässt dann beim Verdunsten ein amorphes Salz $SO^4(ZrO)$, welches in wenig Wasser löslich ist, durch viel Wasser aber zersetzt wird. — Aus einer heissen Lösung des neutralen Salzes wird durch eine heisse conc. Lösung von schwefelsaurem Kalium ein noch basischeres Salz $SO^4.Zr^3O^5$ gefällt, welches in Wasser und Säuren ganz unlöslich ist. Wird die Fällung in der Kälte ausgeführt, so löst sich der Niederschlag in reinem Wasser auf. Dasselbe unlösliche Salz bleibt zurück, wenn das Oxyd mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen und die gepulverte Masse wiederholt mit siedendem Schwefelsäure-haltigem Wasser ausgezogen wird.

Schwefelsaures Thorium $(SO^4)^2Th + 9H^2O$. Scheidet sich

Digitized by Google

beim Verdunsten einer Lösung des Oxyds in Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinen Prismen ab. Beim Verdunsten der Lösung in der Hitze scheidet sich ein in siedendem Wasser fast unlösliches Salz mit geringerem Wassergehalt ab. — Aus der Lösung des Salzes werden durch eine überschüssige heisse conc. Lösung von schwefelsaurem Kalium krystallinische Doppelsalze gefällt, die in reinem Wasser leicht löslich sind.

Die *phosphorsauren Salze* sind weisse in Wasser unlösliche Niederschläge.

Kieselsaures Zinn und *kieselsaures Titan* sind nicht bekannt.

Kieselsaures Zirconium SiO^4Zr kommt wasserfrei in farblosen oder durch fremde Körper gefärbten, sehr harten quadratischen Krystallen als *Zircon* und *Hyazinth* besonders auf Ceylon, in Norwegen und im Ilmengebirge vor, und mit Krystallwasser als *Malakon* in ebenfalls quadratischen Krystallen. Ein anderes Silicat $Si^3O^{10}Zr^2$ bildet den gleichfalls quadratisch krystallisirenden *Auerbachit.*

Kieselsaures Thorium $SiO^4Th + 2H^2O$ bildet den meist derben *Thorit* und den (wahrscheinlich quadratisch) krystallisirten *Orangit.*

d. Verbindungen mit Basen.

Die Hydroxyde dieser Gruppe verhalten sich auch wie Säuren und liefern durch Austausch ihres Wasserstoffs gegen Metalle Salze, aber je mehr in der Reihe Sn, Ti, Zr, Th die Neigung, mit Säuren Salze zu bilden, zunimmt, um so mehr nimmt die Fähigkeit, Wasserstoff gegen Metallatome auszutauschen, ab. Das Zinnhydroxyd liefert die am besten characterisirten und beständigsten Salze mit Metallen, das Thorhydroxyd scheint derartige Verbindungen gar nicht mehr zu bilden.

Zinnsaures Kalium $SnO^3K^2 + 3H^2O = SnO(OK)^2 + 3H^2O$. Entsteht durch Auflösen des Hydroxyds in Kalilauge. Wird

Digitized by Google

am leichtesten erhalten durch Eintragen von 3 Th. Zinnsäure in 8 Th. schmelzendes Kalihydrat oder durch Erhitzen von Zinn mit Kalihydrat und Salpeter, Auflösen in Wasser, Fällen mit Alkohol und Krystallisation aus Wasser. — Farblose hexagonale oder monokline Krystalle. Bei gewöhnlicher Temperatur in etwas mehr als dem gleichen Gewicht Wasser löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch.

Zinnsaures Natrium SnO^3Na^2. Wird im Grossen dargestellt durch Schmelzen von Zinnstein mit Natronhydrat oder durch Kochen einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge mit granulirtem Zinn. — Krystallisirt aus seiner Lösung mit verschiedenem Krystallwassergehalt, meistens, wie das Kaliumsalz, mit 3 Mol. in hexagonalen Krystallen. — Wird in der Kattundruckerei angewandt (Präparirsalz).

Die zinnsauren Salze der Alkali-Erdmetalle und anderer Metalle werden durch die betreffenden Salzlösungen aus den Lösungen des Kalium- oder Natriumsalzes als unlösliche Niederschläge gefällt.

Die *titansauren* Salze der Alkalimetalle sind nicht genau bekannt. Sie bilden sich beim Schmelzen von Titansäure mit den Hydroxyden oder kohlensauren Salzen. Im letzteren Fall wird eine der Bildung des Salzes TiO^3K^2 entsprechende Menge Kohlensäure ausgetrieben, aber die gebildeten Salze zersetzen sich beim Behandeln mit Wasser.

Titansaures Calcium TiO^3Ca. Kommt natürlich als *Perowskit* in regulären Krystallen vor. Eine Verbindung von titansaurem mit kieselsaurem Calcium (oder titansaures Calcium, in welchem ein Theil des Titans durch Silicium vertreten ist) bildet den monoklin krystallisirenden *Titanit* oder *Sphen* und wird künstlich in eben solchen Krystallen erhalten, wenn ein mit geschmolzenem Chlorcalcium bedecktes Gemenge von 3 Th. Kieselsäure- und 4 Th. Titansäure-Anhydrid mehrere Stunden heftig geglüht wird.

Titansaures Magnesium TiO^3Mg. Bildet sich, wenn ein Gemenge von 1 Th. Titansäure-Anhydrid, 10 Th. Chlormagne-

Digitized by Google

sium und etwas Salmiak bei Luftabschluss kurze Zeit zum Weissglühen erhitzt wird und bleibt beim Behandeln der Masse mit Essigsäure-haltigem Wasser zurück. — Harte, glänzende, sechsseitige Tafeln. — Ein anderes Salz TiO^4Mg^2 entsteht beim Schmelzen von 2 Th. Titansäure-Anhydrid, 1 Th. Magnesia und 10 Th. Chlormagnesium und bildet harte glänzende Octaëder.

Titansaures Eisenoxydul TiO^3Fe. Kommt natürlich als *Titaneisen* in hexagonalen Krystallen vor. Ein anderes Salz TiO^4Fe^2 wird durch Schmelzen von 2 Th. Titansäure-Anhydrid, 5 Th. Eisenfluorür und viel Kochsalz in purpurfarbigen, stahlglänzenden Prismen erhalten.

Das *Zirconoxyd* treibt ebenfalls beim Glühen mit kohlensaurem Natrium die Kohlensäure aus unter Bildung von Natriumsalzen, die den zinnsauren und titansauren entsprechen. Bei Rothglühhitze bildet sich aus gleichen Molecülen der beiden Körper das Salz ZrO^3Na^2, bei länger andauernder Weissglühhitze und Anwesenheit von überschüssigem kohlensaurem Natrium das Salz ZrO^4Na^4. Die erstere Verbindung ist eine krystallinische, an der Luft feucht werdende Masse, die sich mit Wasser allmählich vollständig in amorphes Zirconhydroxyd und Natriumhydroxyd zersetzt; die letztere hinterlässt beim Behandeln mit Wasser kleine hexagonale Blättchen $Zr^8O^{17}Na^2 + 12H^2O$. Krystallisirte *Calcium-* und *Magnesiumsalze* entstehen, wenn Zircon, oder ein Gemenge von Kieselsäure-Anhydrid und Zirconoxyd mit Chlorcalcium oder Chlormagnesium 5—6 Stunden zum Rothglühen erhitzt werden.

Das *Thoroxyd* bildet beim Schmelzen mit kohlensaurem Natrium kein Natriumsalz.

e. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Einfach-Schwefelzinn SnS. Wird durch directe Vereinigung der Elemente bei hoher Temperatur als bleigraue krystallinische Masse, durch Einwirkung von Schwefel auf

Digitized by Google

geschmolzenes Zinnchlorür in Krystallblättchen, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Zinnchlorürlösung als braunschwarzer amorpher Niederschlag erhalten. Schmelzbar. In conc. Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung löslich. Unlöslich in den Sulfiden und Hydrosulfiden der Alkalimetalle, aber löslich bei Gegenwart von Schwefel oder Polysulfiden unter Bildung derselben Salze, die aus dem Zweifach-Schwefelzinn entstehen.

Zweifach-Schwefelzinn SnS^2. Wird krystallisirt (*Musivgold*) erhalten durch längeres, nicht zu starkes Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen Zinnfeilspähne, Schwefel und trocknem Salmiak oder durch Leiten von Zinnchloriddämpfen und Schwefelwasserstoff durch eine schwach glühende Röhre; in amorphem Zustande, als gelbes Pulver, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinnchloridlösung. — Stark glänzende, goldgelbe Schuppen. Spaltet sich bei starker Glühhitze in Schwefel und Einfach-Schwefelzinn. In den Lösungen der Hydroxyde, Sulfide und Hydrosulfide der Alkalimetalle leicht löslich unter Bildung von Sulfostannaten. Von conc. Salzsäure wird das gefällte leicht, das krystallisirte nicht gelöst. Conc. Salpetersäure verwandelt das gefällte leicht in Zinnsäure, wirkt aber auf das krystallisirte kaum ein.

Kaliumsulfostannat SnS^3K^2 und **Natriumsulfostannat** $SnS^3Na^2 + 2H^2O$ (oder $+ 7H^2O$) werden durch Auflösen von Zweifach-Schwefelzinn in Lösungen der Sulfide, oder durch Schmelzen von Zinn oder Einfach-Schwefelzinn mit kohlensaurem Kalium oder Natrium und Schwefel erhalten. Die Kaliumverbindung krystallisirt nicht. Die Natriumverbindung bildet farblose, reguläre Octaëder. Aus ihren Lösungen wird durch Säuren Zweifach-Schwefelzinn gefällt.

Schwefeltitan TiS^2. Entsteht, wenn die Dämpfe des Chlorids zugleich mit trocknem Schwefelwasserstoff durch eine schwach glühende Röhre geleitet werden. — Messinggelbe, metallisch glänzende Krystallschuppen. Zersetzt sich an feuchter Luft allmählich.

Digitized by Google

Schwefelzirconium ZrS^2 und **Schwefelthorium** ThS^2 entstehen beim Erhitzen der amorphen Metalle mit Schwefel im Wasserstoffstrom und beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über die glühenden Oxyde. Ersteres ist ein dunkelbraunes, letzteres ein dunkelgraues Pulver. In den Salzlösungen der beiden Metalle bewirkt Schwefelwasserstoff keine Fällung, die Sulfide und Hydrosulfide der Alkalimetalle fällen daraus die Hydroxyde.

Einfach-Selenzinn SnSe. Wird durch Eintragen von fein gepulvertem Selen in geschmolzenes Zinnchlorür, längeres Erhitzen der Masse und Auslaugen mit verdünnter Salzsäure erhalten, wobei es zurückbleibt. — Stahlgraue, metallisch glänzende Blättchen oder Prismen.

Zweifach-Selenzinn $SnSe^2$. Lässt sich nicht durch Vereinigung der Elemente auf trocknem Wege erhalten. Entsteht, wenn 8—10 Th. Zinnjodid mit 5 Th. Jod innig zerrieben, dann der Masse 4 Th. Einfach-Selenzinn innig beigemengt werden und das Ganze mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird, wobei es zurückbleibt. — Undeutlich krystallinisches, dunkel rothbraunes Pulver.

f. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Stickstofftitan TiN^2. Entsteht, wenn über Titansäure-Anhydrid bei starker Glühhitze trocknes Ammoniak geleitet wird. — Dunkelviolettes Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene. — Eine andere Verbindung Ti^3N^4 entsteht beim Erhitzen von Titanchlorid-Ammoniak im Ammoniakgase. Sie bildet eine kupferrothe, metallische Masse, giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, verbrennt im Chlorgase erhitzt zu Titanchlorid und geht bei heftigem Glühen in einem Strom von trocknem Wasserstoff in eine dritte Verbindung Ti^5N^6 über, welche messinggelbe, fast goldfarbene, stark metallglänzende Blättchen bildet. Alle diese Körper haben die Eigenschaft in gepulvertem Zustande mit leicht reducirbaren Metalloxyden

Digitized by Google

gemengt, bei Glühhitze unter heftiger Feuererscheinung zu verbrennen.

Stickstoffcyantitan $Ti^5CN^4 (= Ti^5N^3.CN ?)$. Bildet sich häufig in den Hohöfen, in welchen Titan-haltige Eisenerze verschmolzen werden, entsteht ferner, wenn ein Gemenge von Titansäure-Anhydrid und Kohle in einem Strom von Stickstoff auf sehr hohe Temperatur erhitzt wird und auch in Folge der Einwirkung des Stickstoffs der Ofenluft, wenn dasselbe Gemenge in einem Kohlentiegel 3 Stunden bei Nickelschmelzhitze geglüht wird. — Kupferfarbige, metallglänzende Würfel. Nicht schmelzbar, aber bei sehr hoher Temperatur etwas flüchtig. In Säuren unlöslich. Verwandelt sich beim Glühen in einem Strom von Wasserdampf unter Abgabe von Ammoniak und Blausäure in Titansäure-Anhydrid. Liefert beim Erhitzen im Chlorgase Titanchlorid und eine sehr flüchtige, schwefelgelbe, krystallinische Verbindung desselben mit Chlorcyan.

Ammoniak-Verbindungen. Das Zinnchlorür absorbirt beim Schmelzen in trocknem Ammoniakgas ein Molecül NH^3. — Zinnchlorid verwandelt sich beim Einleiten von Ammoniakgas in ein weisses Pulver $SnCl^4 + 2NH^3$, welches ohne Zersetzung sublimirt werden kann. Das Titanchlorid liefert bei gleicher Behandlung eine sehr unbeständige, braunrothe oder gelbe Verbindung $TiCl^4 + 4NH^3$ (oder $TiCl^4 + 6NH^3$).

Auch mit Phosphorwasserstoff verbinden sich die beiden Chloride direct.

Phosphorzinn Sn^2P^2. Entsteht, wenn Zinn im Phosphordampf erhitzt wird. — Weisse, glänzende, spröde, krystallinische Masse.

g. Legirungen.

Von besonderer Wichtigkeit sind die Legirungen des Zinn's, welches sich mit den meisten Metallen leicht zusammenschmelzen lässt. Die Zinngeräthe bestehen meistens aus einer Legirung von 5 Th. Zinn und 1 Th. Blei, das Schnelloth aus

Digitized by Google

gleichen Theilen der beiden Elemente. Das Glockenmetall und Kanonenmetall sind Legirungen von Zinn und Kupfer; das unechte Blattsilber besteht aus Zinn und Zink, das Brittannia-Metall aus Zinn und Antimon. Das Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel. — Manche Legirungen, besonders Cadmium-haltige sind durch ihren niedrigen Schmelzpunct ausgezeichnet, Legirungen von 1 Th. Zinn, 1 Th. Cadmium, 2 Th. Blei und 4 Th. Wismuth oder von 4 Th. Zinn 3 Th., Cadmium, 8 Th. Blei und 15 Th. Wismuth schmelzen schon bei $65^0,5$, eine Legirung von 1 Th. Zinn, 2 Th. Wismuth und 1 Th. Blei (Rose's Metall) schmilzt bei 95—100^0.

Eisenblech wird durch Eintauchen in schmelzendes Zinn auf der Oberfläche verzinnt (Weissblech). Auch andere Metalle werden häufig entweder auf trocknem Wege mittelst geschmolzenen Zinns oder auf nassem Wege mit Hülfe einer Zinnchlorürlösung, der man Kochsalz oder Salmiak oder Weinstein zusetzt, auf der Oberfläche verzinnt. Im letzteren Falle werden die Metalle (Kupfer oder Eisen) mit Zink in Berührung gebracht.

Krystallisirte Legirungen von Titan und Zirconium mit Aluminium (Al^3Ti und Al^3Zr) entstehen, wenn Titansäure-Anhydrid oder Zirconoxyd mit Kryolithpulver, Chlorkalium-Chlornatrium und Aluminium geschmolzen und der Regulus mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wird. Zircon-Aluminium entsteht auch, wenn bei der Darstellung des krystallisirten Zirconiums (S. 391) die Temperatur nicht hoch genug ist.

Characteristische Reactionen und Verschiedenheiten der Zinn-, Titan-, Zirconium- und Thoriumverbindungen.

Aus den Lösungen der Chloride oder den sauren Lösungen der Oxyde fällen

Kali-, *Natronlauge*, *Ammoniak* und die *kohlensauren Alkalisalze* die Hydroxyde als weisse Niederschläge. Von ihnen ist nur die Zinnverbindung im Ueberschuss von Kali- und Natronlauge löslich.

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff bewirkt nur in Zinnlösungen eine Fällung.

Sulfide und *Hydrosulfide* der Alkalimetalle fällen die Lösungen aller vier Elemente, aber nur aus Zinnlösungen wird Sulfid (löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels), aus den Lösungen der drei anderen Elemente werden die Hydroxyde (unlöslich im Ueberschuss) gefällt.

Metallisches Zink scheidet nur aus Zinnlösungen das Metall ab.

Durch Kochen der sauren Lösungen wird nur die Titansäure gefällt, aus der wässrigen Lösung des Zinnchlorids jedoch auch die Zinnsäure.

Eine Lösung von Titansäure in Salzsäure färbt sich beim Digeriren mit Zinn (Stanniol) oder Kupfer violett.

Nur die Titanverbindungen färben die Phosphorsalzperle und zwar violett, aber nur in der innern Flamme, bei Gegenwart von Eisenoxyd blutroth.

XXI. Gruppe des Platins.

Diese Gruppe wird gebildet von den sechs immer gemeinschaftlich vorkommenden *vierwerthigen* Elementen: *Platin*, *Iridium*, *Osmium*, *Palladium*, *Rhodium* und *Ruthenium*. Sie bilden zwei Gruppen von je drei Elementen, die annähernd gleiches Atomgewicht und gleiches spec. Gewicht besitzen:

		Atomgew.	Spec. Gew.			Atomgew.	Spec. Gew.
Platin	Pt	197,4	21,15	Palladium	Pd	106,6	11,8
Iridium	Ir	198	22,7	Rhodium	Rh	104,4	12,1
Osmium	Os	199,2	21,4	Ruthenium	Ru	104,4	11,4

In ihrem chemischen Verhalten zeigen aber nicht die drei Metalle einer Gruppe die grösste Aehnlichkeit, sondern es entspricht jedem Elemente der ersten Gruppe eines der zweiten Gruppe und zwar das demselben in der obigen Tabelle gegenüberstehende.

Digitized by Google

Vorkommen. Fast nur gediegen und mit einander legirt im sogenannten Platinerz, welches sich in kleinen, meist abgeplatteten oder eckigen Körnern, sehr selten in grösseren Stücken in einigen Gegenden (am Ural, in Californien, Columbien, Australien, Borneo) im Flusssande und aufgeschwemmten Lande findet. Darin ist immer das Platin in vorherrschender Menge (mindestens 50 pCt., meistens aber über 80 pCt.) und ausser den anderen Metallen dieser Gruppe noch Gold, Eisen, Kupfer, Sand etc. enthalten. Das Palladium kommt ausserdem im brasilianischen Golde und in selenhaltigen Erzen am Harz, das Ruthenium als Sulfid (Laurit) im Platinerz von Borneo und Oregon vor.

Gewinnung. Das Platinerz wird wie das Gold (S. 384) durch Abschlämmen (Waschen) gewonnen. Zur Gewinnung von Platin wird das Erz zunächst mit verdünntem Königswasser behandelt, um das Gold auszuziehen, dann mit concentrirtem Königswasser. Hierbei bleibt ein Rückstand (Platinrückstand), der im Wesentlichen aus Körnern einer Legirung von Osmium und Iridium besteht. In der Lösung sind ausser Platin kleine Mengen der anderen Metalle enthalten. Sie wird mit Salmiak versetzt. Dadurch werden das Platin und die kleine Menge von Iridium als Doppelchloride ausgefällt. Nach dem Glühen des Niederschlags bleibt Iridium-haltiges Platin als schwammförmige Masse zurück. Dieses wird direct zu Platingeräthen verarbeitet und zu dem Zweck entweder stark gepresst und bei Weissglühhitze, wie das Eisen, gehämmert oder es wird im Knallgasgebläse in kleinen Oefen aus Kalk geschmolzen und dann gegossen. Der Gehalt an Iridium beeinträchtigt die werthvollen Eigenschaften nicht, sondern erhöht sie eher.

Um ganz reines, Iridium-freies Platin zu erhalten, benutzt man die Eigenschaft des Iridiumchlorids $IrCl^2$, leicht in ein Hexachlorid Ir^2Cl^6 überzugehen, welches durch Salmiak nicht gefällt wird, weil es damit ein lösliches Doppelsalz bildet. Diese Umwandlung erfolgt beim Eindampfen der Lösung und längeren Erhitzen des trocknen Rückstandes auf 150°, beim

Digitized by Google

Kochen der concentrirten Lösung mit überschüssiger Natronlauge etc. — Man kann auch das gefällte Iridium-haltige Doppelsalz in Wasser vertheilen und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze oder von Schwefligsäure-Anhydrid in der Kälte das unlösliche Iridium-Doppelsalz $IrCl^2 + 2NH^4Cl$ in das lösliche Doppelsalz des Ir^2Cl^6 verwandeln. — Auch durch Behandeln des schwammigen Iridium-haltigen Platins mit verdünntem (mit 4—5 Vol. Wasser) Königswasser bei 40—50° lässt sich die Trennung bewirken. Dadurch löst sich das Platin und das Iridium bleibt zurück.

Bei der Gewinnung des Platins im Grossen werden aus dem Filtrat von dem Niederschlage mit Salmiak die übrigen darin enthaltenen Metalle durch hineingestelltes Eisen als schwarzer Niederschlag (pulverige Platinrückstände) ausgefällt. Dieser eignet sich zur Gewinnung der in geringer Menge im Platinerz enthaltenen Metalle. Er ist namentlich reich an Rhodium.

Zur Gewinnung des Iridiums und Osmiums dient vorzugsweise der beim Auflösen des Platinerzes bleibende Rückstand. Man schmilzt ihn, um fremde Körper zu entfernen und ihn in feinerer Vertheilung zu erhalten, mit 20—30 Th. Zink unter Zusatz von etwas Chlorzink, hält die Masse 2—3 Stunden im Fluss, granulirt sie dann durch Eingiessen in Wasser und behandelt mit Salzsäure, so lange noch Wasserstoffentwicklung stattfindet. Das zurückbleibende Pulver wird mit dem gleichen Gewicht Kochsalz gemengt und längere Zeit in einem Strom von feuchtem Chlorgase gelinde geglüht. Dabei verflüchtigt sich die grösste Menge des Osmiums als Osmiumsäure-Anhydrid, welches man in einer kalt gehaltenen Vorlage condensirt. Der Rückstand, welcher das Iridium und einen Theil des Osmiums als Natrium-Doppelchloride enthält, wird in Wasser gelöst, die von dem Unlöslichen abgegossene Flüssigkeit mit conc. Salpetersäure vermischt und destillirt. Dabei geht mit den Wasserdämpfen noch Osmiumsäure-Anhydrid über. Die rückständige, dunkel rothgelbe

Digitized by Google

Lösung wird mit Chlorkalium versetzt, wodurch der grösste Theil des Iridiums als krystallinisches schwarzes Kalium-Iridiumchlorid gefällt wird. Die Mutterlauge davon hinterlässt, wenn sie mit überschüssigem kohlensaurem Natrium versetzt, zur Trockne verdunstet, der Rückstand schwach geglüht und darauf mit Wasser ausgezogen wird, schwarzes Iridiumoxyd-Natrium, welches noch etwas Rhodium und Ruthenium enthalten kann. Es wird durch Glühen im Wasserstoff reducirt und mit Wasser gewaschen. Vom Rhodium kann es durch anhaltendes Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kalium und Auslaugen mit Wasser, vom Ruthenium durch Schmelzen mit Kalihydrat und chlorsaurem Kalium und Auslaugen mit Wasser befreit werden. In beiden Fällen bleibt das Iridium ungelöst, während die beiden andern Metalle in die wässrige Lösung übergehen. Oder man trennt die Metalle auf die weiter unten beschriebene Weise.

Aus der Lösung von Osmiumsäure-Anhydrid wird das Metall am leichtesten erhalten durch Einleiten von Schwefligsäure-Anhydrid, Fällen der violetten Lösung mit Kalilauge, Erhitzen des Niederschlags im Wasserstoffstrom und Auswaschen mit Wasser.

Um aus den gefällten pulverigen Platinrückständen die einzelnen Metalle zu gewinnen, werden diese am besten zuerst mit $^1/_3$—$^1/_2$ Th. Salmiak schwach erhitzt, bis der Salmiak sich verflüchtigt hat und nur noch Dämpfe von Eisenchlorid entweichen. Der Rückstand wird mit dem 2—3fachen Gewicht conc. Salpetersäure behandelt, zur Syrupconsistenz verdunstet, Wasser hinzugesetzt, filtrirt (Verarbeitung des ungelöst bleibenden Rückstandes s. unten) und die Lösung mit Chlorkalium versetzt. Dadurch wird fast reines Kalium-Platinchlorid gefällt, welches mit Chlorkaliumlösung ausgewaschen wird. Das Filtrat wird mit Chlorgas gesättigt, um das Palladiumchlorür in Chlorid zu verwandeln. Dieses scheidet sich dann als zinnoberrothes Kalium-Palladiumchlorid, mit etwas Rhodium-, Iridium- und Platindoppelsalz verunreinigt, vollständig ab. Der Niederschlag wird in sieden-

Digitized by Google

dem Wasser gelöst, mit $^1/_8$ von seinem Gewicht Oxalsäure verdampft und der Rückstand mit Chlorkaliumlösung behandelt. Dabei bleibt fast reines Kaliumplatinchlorid zurück und die braune Lösung giebt, wenn sie etwas verdampft wird, zuerst lauchgrüne Krystalle von reinem Kalium-Palladiumchlorür. Aus der Mutterlauge davon werden Eisen und Kupfer durch Neutralisiren mit Natronlauge entfernt und dann der Rest des Palladiums durch vorsichtigen Zusatz von Jodkalium ausgefällt. Das Filtrat davon wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand (Rhodium und Iridiumjodid) in Königswasser gelöst, die Lösung eingedampft und filtrirt, mit einem grossen Ueberschuss von saurem schwefligsaurem Natrium versetzt und einige Tage damit stehen gelassen. Dabei scheidet sich das Rhodium langsam, aber fast vollständig rein als amorphes, citrongelbes schwefligsaures Doppelsalz ab. Durch Erwärmen der Lösung im Wasserbade wird eine zweite, gelblich weisse, im Wesentlichen aus demselben Salze bestehende Fällung erhalten und beim Verdampfen des Filtrates davon auf ein kleines Volumen endlich eine dritte, die vorzugsweise Iridium enthält. Die ersten Niederschläge werden in conc. heisse Schwefelsäure eingetragen und durch Erhitzen Schwefligsäure-Anhydrid und die überschüssige Schwefelsäure verjagt. Der Rückstand giebt dann an Wasser das Iridium mit tiefgrüner Farbe als schwefelsaures Salz ab, während schwefelsaures Rhodium als schweres fleischrothes in Wasser und Säuren ganz unlösliches Natriumdoppelsalz zurückbleibt, welches durch Glühen in metallisches Rhodium und schwefelsaures Natrium zersetzt wird. Die grüne Iridiumlösung ist frei von Rhodium; sie wird eingedampft, der Rückstand stark geglüht und dann mit Wasser ausgezogen, wobei reines Iridiumsesquioxyd zurückbleibt. Mit den Iridium-reichen letzten Niederschlägen muss die Operation mehrmals wiederholt werden, um das Rhodium daraus ganz frei von Iridium zu erhalten.

Der Rückstand, welcher beim Behandeln des mit Salmiak erhitzten Platinrückstandes mit Salpetersäure bleibt, wird, wie oben (S. 413) beschrieben, mit Zink und etwas Chlorzink er-

Digitized by Google

hitzt und das beim Behandeln mit Salzsäure zurückbleibende Metallpulver mit 3—4 Th. feingepulvertem, wasserfreiem Chlorbaryum innig zerrieben im trocknen Chlorstrome zum Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird etwas sublimirtes Eisenchlorid entfernt und die Masse mit Wasser behandelt. Dabei bleibt alles Ruthenium ungelöst. Die wässrige Lösung wird siedend heiss mit Schwefelsäure vom Baryum befreit und in dieselbe mehrere Tage bei 100⁰ Wasserstoff geleitet. Die abgeschiedenen Metalle, Iridium und Rhodium, werden wieder in Königswasser gelöst und wie oben mit saurem schwefligsaurem Natrium von einander getrennt.

Es sind noch zahlreiche andere Trennungsmethoden der einzelnen Metalle bekannt.

Eigenschaften. **1. Platin.** In compactem Zustande grauweiss, sehr geschmeidig und fest, lässt sich zu sehr dünnem Draht ausziehen. Nur im Knallgasgebläse schmelzbar und, über seinen Schmelzpunct erhitzt, flüchtig. Bei Weissglühhitze schweissbar. Beim Glühen mehrerer seiner Verbindungen besonders des Ammonium-Platinchlorids bleibt es als graue zusammenhängende, schwammige Masse (Platinschwamm) zurück. In sehr fein zertheiltem Zustande, wie es aus der Chloridlösung durch Zink oder andere reducirend wirkende Körper abgeschieden wird, bildet es ein schwarzes glanzloses Pulver (Platinmohr). Mit Sauerstoff verbindet es sich bei keiner Temperatur direct, aber in geschmolzenem Zustande absorbirt es, ähnlich wie das Silber, Sauerstoff und zeigt beim Erstarren die Erscheinung des Spratzens. Es besitzt, besonders in fein zertheiltem Zustande als Platinmohr und Platinschwamm, die Eigenschaft, gewisse Gase auf seiner Oberfläche zu condensiren, besonders den Sauerstoff. Platinmohr absorbirt mehr als das 200fache seines Volumens Sauerstoff. Darauf beruht die Fähigkeit desselben, sich in Sauerstoff-haltigen Gasgemengen, z. B. im Knallgase, bis zum Glühen zu erhitzen und diese zu entzünden (s. S. 25) oder die Verbindung derselben zu bewirken (s. Schwefligsäure-Anhydrid S. 51). Bei Rothglühhitze ist es für Wasserstoff-

Digitized by Google

gas vollständig durchdringlich, aber nicht für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure-Anhydrid und andere Gase. In allen Säuren unlöslich, nur von Königswasser wird es als Chlorid gelöst. Von schmelzendem Kalihydrat und Salpeter wird es oxydirt.

2. Palladium. Dem Platin im Aussehen sehr ähnlich, aber etwas weisser. Im Knallgasgebläse leichter schmelzbar und leichter flüchtig und bei Glühhitze leichter schweissbar als das Platin. Beim Erhitzen an der Luft läuft es in Folge von oberflächlicher Oxydation bläulich an, wird aber bei höherer Temperatur wieder weiss und metallglänzend. In conc. Salpetersäure und in fein zertheiltem Zustande auch in conc. Salzsäure und conc. Schwefelsäure löslich, leichter in Königswasser. — Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich in der Weingeistflamme mit Russ zu beschlagen und selbst in compactem Zustande, namentlich bei 100°, eine sehr grosse Menge von Wasserstoff (mehr als das 900fache seines Volumens) in sich aufzunehmen. Dadurch wird sein Volumen vergrössert und sein spec. Gewicht vermindert, an der Luft erhitzt es sich und verliert den Wasserstoff wieder durch Oxydation, auch beim Erhitzen im Vacuum verliert es ihn wieder. Solches mit Wasserstoff beladenes Palladium wirkt sehr kräftig reducirend, stärker als freier Wasserstoff, fällt z. B. aus einer Quecksilberchloridlösung das Chlorür und metallisches Quecksilber. Bei Rothglühhitze ist das Palladium für Wasserstoff noch leichter durchdringlich als das Platin.

3. Iridium. In geschmolzenem Zustande dem polirten Stahl ähnlich aussehend, spröde und härter als Platin. Nur im Knallgasgebläse und viel schwieriger als das Platin schmelzbar. In keiner Säure und auch nicht in Königswasser löslich, nur in sehr fein zertheiltem Zustande (Iridiummohr) wird es von Königswasser gelöst. In diesem Zustande oxydirt es sich auch beim Erhitzen an der Luft, in compactem bleibt es bei jeder Temperatur unverändert. Schmelzendes Kalihydrat und Salpeter oder chlorsaures Kalium verwandelt es in Oxyd.

Digitized by Google

4. **Rhodium.** In geschmolzenem Zustande grauweiss, schwerer schmelzbar als Platin, aber leichter als Iridium. Nicht flüchtig. Geschmeidig. In allen Säuren und in Königswasser unlöslich, nur in Legirung mit Platin und einigen andern Metallen wird es von Königswasser mit aufgelöst. Beim starken Erhitzen an der Luft oxydirt es sich oberflächlich.

5. **Osmium.** Bei den höchsten Temperaturen nicht schmelzbar, sintert im Knallgasgebläse nur zusammen und verflüchtigt sich dabei etwas. In fein zertheiltem oder nicht stark geglühtem Zustande oxydirt es sich an der Luft sehr leicht und verbrennt, wenn es an einer Stelle erhitzt wird, von selbst weiter zu Osmiumsäure-Anhydrid. In diesem Zustande wird es auch von Salpetersäure und Königswasser zu Osmiumsäure-Anhydrid oxydirt. In compactem Zustande ist es viel beständiger.

6. **Ruthenium.** Dem Iridium ähnlich, noch schwerer schmelzbar als dieses, hart und spröde. Beim Schmelzen verflüchtigt sich ein Theil als Oxyd. In fein zertheiltem Zustande oxydirt es sich beim Glühen an der Luft zu Oxydul und Sesquioxyd. In Säuren unlöslich, in Königswasser fast unlöslich. Von schmelzendem Kalihydrat und Salpeter oder chlorsaurem Kalium wird es oxydirt und bei nachheriger Behandlung mit Wasser als ruthenigsaures Kalium gelöst.

Verbindungen der Platinmetalle.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Es sind drei Classen von Verbindungen: MCl^2, MCl^4 und M^2Cl^6, die letzteren aber nicht von Platin und Palladium, bekannt.

Platinchlorür $PtCl^2$. Entsteht, wenn das Chlorid längere Zeit unter öfterem Umrühren auf 225—230° erhitzt wird. — Graugrünes Pulver, in Wasser unlöslich, in heisser Salzsäure mit rothbrauner Farbe löslich. Wird das erhitzte Platinchlorid vor der vollständigen Umwandlung in Chlorür mit

Wasser behandelt, so löst sich die Masse mit tiefbrauner Farbe vollständig auf, hinterlässt aber beim Eindampfen der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit kaltem Wasser unlösliches Platinchlorür als braunes Pulver.

Es verbindet sich mit anderen Chloriden zu Doppelsalzen. Wird seine Lösung in conc. Salzsäure mit Chlorkalium oder Chlorammonium versetzt und eingedampft, so krystallisiren die beiden Salze $PtCl^2 + 2KCl$ und $PtCl^2 + 2NH^4Cl$ in grossen, rothen quadratischen Prismen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Natriumverbindung $PtCl^2 + 2NaCl$ ist sehr leicht löslich und krystallisirt schwer. — Auch mit Kohlenoxyd und mehreren Kohlenwasserstoffen (s. Grundriss der organ. Chemie, Aethylen) verbindet es sich direct.

Platinchlorid $PtCl^4$. Bleibt beim Verdunsten der Lösung des Metalles in Königswasser zurück. — Rothbraune, zerfliessliche Masse. In Wasser mit dunkelgelber Farbe löslich, auch in Alkohol leicht löslich. Liefert mit anderen Chloriden sehr ausgezeichnete Doppelsalze. Das *Kalium-Platinchlorid* $PtCl^4 + 2KCl$, *Cäsium-Platinchlorid* $PtCl^4 + 2CsCl$, *Rubidium-Platinchlorid* $PtCl^4 + 2RbCl$ und das *Ammonium-Platinchlorid* (Platinsalmiak) $PtCl^4 + 2NH^4Cl$ sind in Wasser schwer löslich (100 Th. Wasser von 20⁰ lösen 0,079 Th. Cäsiumsalz, 0,141 Th. Rubidiumsalz und 1,12 Th. Kaliumsalz; 100 Th. Wasser von 100⁰ : 0,377 Th. Cäsiumsalz, 0,634 Th. Rubidiumsalz und 5,13 Th. Kaliumsalz), in Alkohol unlöslich und werden durch Zusatz von Platinchlorid zu Lösungen der Alkalisalze als gelbe krystallinische Niederschläge gefällt (vergl. S. 172), aus heissem Wasser krystallisiren sie in regulären Octaëdern. Auch das *Thallium-Platinchlorid* $PtCl^4 + 2TlCl$ ist ein gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das *Natrium-Platinchlorid* $PtCl^4 + 2NaCl + 6H^2O$ bildet rothgelbe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche trikline Krystalle. Die Verbindungen mit den Chloriden der Alkali-Erdmetalle, der Elemente der Magnesiumgruppe etc. sind sämmtlich in Wasser leicht löslich.

Palladiumchlorür $PdCl^2$. Bleibt beim Verdunsten der Lösung des Metalls in Königswasser zurück. — Dunkelbraune,

Digitized by Google

zerfliessliche Masse. Krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Wasser in luftbeständigen Prismen. Giebt mit Chlorkalium und Chlorammonium ähnliche Doppelsalze, wie das Platinchlorür.

Palladiumchlorid $PdCl^4$. In isolirtem Zustande nicht bekannt. Entsteht beim Auflösen von Palladium in conc. Königswasser. Beim Verdünnen der fast schwarzen Lösung mit Wasser und beim Verdunsten zersetzt es sich in das Chlorür und freies Chlor. Wird die Lösung mit Chlorkalium oder Chlorammonium verdunstet, so bilden sich dunkelrothe krystallinische, den Platinverbindungen sehr ähnliche Doppelsalze, die in Wasser wenig löslich, in Alkohol unlöslich sind, aber beim Kochen mit Wasser zersetzt werden.

Iridiumchlorür $IrCl^2$. Wird durch Erhitzen des Chlorids erhalten. — Braune harzige Masse. Wenig bekannt.

Iridiumchlorid $IrCl^4$. Entsteht beim Auflösen von fein zertheiltem Iridium oder Iridiumsesquioxyd in Königswasser und beim Digeriren der Lösung des Hexachlorids mit Königswasser. Die Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten bei niedriger Temperatur eine schwarze, in Wasser mit dunkel rothbrauner Farbe lösliche Masse. Beim Erhitzen der Lösung zersetzt es sich unter Chlorentwicklung. — Mit Chlorkalium giebt die Lösung ein in dunkelrothen, fast schwarzen Octaëdern krystallisirendes, in Wasser fast unlösliches Doppelsalz $IrCl^4 + 2KCl$, ebenso mit Salmiaklösung.

Iridiumhexachlorid Ir^2Cl^6. Bildet sich beim Erhitzen des Metalls im Chlorgase und wird am leichtesten durch längeres Erhitzen des Kalium- oder Natrium-Doppelsalzes mit concentrirter Schwefelsäure und Eintragen der erkalteten Flüssigkeit in Wasser erhalten. — Hell olivengrün, in Wasser und Säuren unlöslich. Eine lösliche Verbindung $Ir^2Cl^6 + 8H^2O$ scheidet sich beim Verdunsten einer mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung des Oxyds in Salzsäure ab. — Die Doppelsalze des Hexachlorids:

Digitized by Google

$Ir^2Cl^6 + 6KCl + 6H^2O$, $Ir^2Cl^6 + 6NaCl + 24H^2O$ und $Ir^2Cl^6 + 6NH^4Cl + 3H^2O$ entstehen durch Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid oder Schwefelwasserstoff auf die Doppelsalze des Chlorids $IrCl^4$ und nachheriges Neutralisiren der Lösung mit den kohlensauren Alkalisalzen. Sie bilden olivengrüne Krystalle, die in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich, in Alkohol unlöslich sind.

Rhodiumchlorür $RhCl^2$ und **-chlorid** $RhCl^4$ sind nicht mit Sicherheit bekannt.

Rhodiumhexachlorid Rh^2Cl^6. Wird wie die entsprechende Iridiumverbindung bereitet. — Bräunlich rothe, in Wasser und Säuren, selbst in Königswasser unlösliche Masse. — Die Doppelsalze mit den Chloriden der Alkalimetalle sind wie die Iridiumverbindungen zusammengesetzt und bilden glänzende, dunkel kirschrothe Krystalle.

Osmiumchlorür $OsCl^2$ und **Osmiumchlorid** $OsCl^4$ entstehen beim Erhitzen von Osmium in trocknem, luftfreiem Chlorgase. Das weniger flüchtige Chlorür ist blauschwarz, in Wasser mit dunkelviolettblauer Farbe löslich, das flüchtigere Chlorid dagegen ist mennigroth und mit citrongelber Farbe löslich. In diesen Lösungen zersetzen sie sich allmählich. Das Chlorid liefert mit Alkalichloriden gut characterisirte Doppelsalze, die braunroth sind und in ihrer Zusammensetzung und Löslichkeit den Platindoppelsalzen entsprechen.

Osmiumhexachlorid Os^2Cl^6. Ist in isolirtem Zustande nicht bekannt, wohl aber in Verbindung mit Chlorkalium und Chlorammonium, womit es dunkelrothe, in Wasser leicht mit kirschrother Farbe lösliche Doppelsalze bildet.

Rutheniumchlorür $RuCl^2$. Bildet sich neben einer kleinen Menge von flüchtigem Hexachlorid, wenn fein zertheiltes Ruthenium längere Zeit im Chlorstrom gelinde geglüht wird. — Schwarzes krystallinisches Pulver. In Wasser, Säuren und Königswasser unlöslich.

Rutheniumchlorid $RuCl^4$. Nur in Verbindung mit Chlor-

Digitized by Google

kalium und Chlorammonium als leicht lösliche, braune, krystallinische Doppelsalze bekannt.

Rutheniumhexachlorid Ru^2Cl^6. Wird erhalten, wenn das durch Zusatz von Salpetersäure zu der Lösung des ruthenigsauren Kaliums gefällte Hydroxyd in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdunstet wird. — Dunkelgelbe, krystallinische, zerfliessliche Masse. In Wasser mit orangerother Farbe löslich. Aus dieser Lösung wird durch Kochen Hydroxyd gefällt. Die concentrirte Lösung giebt mit Chlorkalium und Chlorammonium braune krystallinische Niederschläge $Ru^2Cl^6 + 4KCl$ und $Ru^2Cl^6 + 4NH^4Cl$.

Platinbromid $PtBr^4$. Braune, krystallinische, zerfliessliche Masse. Giebt mit anderen Metallbromiden ähnliche Doppelsalze wie das Chlorid. Das *Kaliumsalz* $PtBr^4 + 2KBr$ und das *Ammoniumsalz* $PtBr^4 + 2NH^4Br$ sind rothe, in Wasser wenig lösliche Niederschläge. Das *Natriumsalz* $PtBr^4 + 2NaBr + 6H^2O$ bildet dunkelrothe, leicht lösliche trikline Prismen.

Palladiumbromide sind in reinem Zustande nicht bekannt.

Iridiumbromid $IrBr^4$. Nicht bekannt. Doppelsalze desselben: $IrBr^4 + 2KBr$ etc. entstehen, wenn Lösungen von Bromkalium etc. mit Iridiumchlorid versetzt werden.

Iridiumhexabromid $Ir^2Br^6 + 8H^2O$. Olivengrüne Krystalle. Liefert mit den Bromiden der Alkalimetalle sehr beständige, olivengrüne, den Doppelchloriden völlig analoge Doppelsalze.

Platinjodür PtJ^2. Wird durch Kochen des Chlorürs mit einer conc. Lösung von Jodkalium erhalten. — Schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver.

Platinjodid PtJ^4. Scheidet sich beim Erwärmen einer mit Jodkalium versetzten Platinchloridlösung als schwarzes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver ab. Bildet mit Jodkalium ein leicht lösliches Doppelsalz.

Digitized by Google

Palladiumjodür PdJ^2. Wird aus einer Lösung des Chlorürs oder salpetersauren Salzes durch Jodkalium gefällt. Schwarzes, in Wasser ganz unlösliches Pulver. Sehr geeignet zur quantitativen Bestimmung des Jods.

Iridiumjodid IrJ^4. Wird wie das Platinjodid erhalten und gleicht diesem sehr.

Iridiumhexajodid Ir^2J^6. Scheidet sich auf Zusatz von Salmiak zu der Lösung des Doppelsalzes des Jodids mit Jodammonium ab. Schwarzer, krystallinischer, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Die *Fluoride* sind wenig oder gar nicht bekannt.

Platincyanür $Pt(CN)^2$. Wird erhalten durch Erhitzen von Quecksilber- oder Ammonium-Platincyanür. — Grünlich gelbes, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver. Durch Erhitzen einer mit conc. Schwefelsäure versetzten Lösung von Kalium-Platincyanür und Zusatz von Wasser, oder durch Fällen einer mit kohlensaurem Natrium neutralisirten Lösung von Platinchlorür in Salzsäure mit Cyanquecksilber wird es als gelber oder gelblich weisser Niederschlag erhalten.

Sehr ausgezeichnet sind die Doppelsalze des Cyanürs mit Cyanwasserstoff und anderen Metallcyaniden.

Wasserstoff-Platincyanür $Pt(CN)^2 + 2HCN$. Wird durch Zersetzung von Quecksilber-, Kupfer- oder Silber-Platincyanür mit Schwefelwasserstoff oder von Baryum-Platincyanür mit Schwefelsäure erhalten. — Krystallisirt entweder wasserfrei in goldglänzenden sternförmig vereinigten Nadeln, die an feuchter Luft zerfliessen und auch in Alkohol und Aether leicht löslich sind, oder mit 5 Mol. Krystallwasser in zinnoberrothen Krystallen mit blauem Schiller.

Kalium-Platincyanür $Pt(CN)^2 + 2KCN + 3H^2O$. Wird am leichtesten rein erhalten durch Auflösen von Platinchlorür in einer kalten Lösung von Cyankalium und Eindampfen der

Digitized by Google

gesättigten klaren Lösung. Bildet sich auch, wenn ein Gemenge von gleichen Theilen Kaliumeisencyanür (S. 324) und schwammförmigem Platin zum schwachen Glühen erhitzt wird und lässt sich aus der Masse mit Wasser ausziehen. — Lange Prismen, im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden blau. Verwittert an der Luft und wird roth. In Wasser, namentlich in heissem, leicht löslich. — Verbindet sich direct mit Jod zu *Kalium-Platincyanür-jodür* $Pt(CN)^2J^2 + 2KCN$, welches grosse, glänzende, braune Krystalle bildet.

Natrium-Platincyanür $Pt(CN)^2 + 2NaCN + 3H^2O$. Wird durch Zersetzung des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Natrium oder des Kupfersalzes mit kohlensaurem Natrium erhalten. — Grosse, farblose Krystalle. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Das *Ammoniumsalz* $Pt(CN)^2 + 2NH^4.CN$ krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in gelben, mit 1 Mol. in farblosen, prachtvoll blau schillernden Prismen. — Das *Baryumsalz* $Pt(CN)^2 + Ba(CN)^2 + 4H^2O$ wird am leichtesten durch Einleiten von Blausäure-Dämpfen in ein mit 10 Th. Wasser erhitztes Gemenge von 2 Th. Platinchlorür und 3 Th. kohlensaurem Baryum oder durch Kochen des Kupfersalzes mit Barytwasser erhalten. Es krystallisirt in citrongelben, durchsichtigen monoklinen Prismen mit violettblauem und grünlichem Schiller. — Das *Strontiumsalz* $Pt(CN)^2 + Sr(CN)^2 + 5H^2O$ und das *Calciumsalz* $Pt(CN)^2 + Ca(CN)^2 + 5H^2O$ gleichen dem Baryumsalz. — Das *Magnesiumsalz* $Pt(CN)^2 + Mg(CN)^2 + 7H^2O$ wird am leichtesten durch Auflösen eines Gemenges von Platinchlorür und Magnesia in Blausäure, oder durch Zersetzung des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Magnesium erhalten. Quadratische Prismen, deren Seitenflächen im auffallenden Licht grün metallglänzend und deren Endflächen tief blau sind. In der Richtung der Hauptaxe sind die Krystalle im durchfallenden Licht carminroth, senkrecht darauf blutroth. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Aus der 50° warmen wässrigen Lösung oder aus alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure krystallisirt es mit 5 Mol. Kry-

Digitized by Google

stallwasser in gelben, an feuchter Luft roth werdenden Krystallen. — Das *Silber-*, *Zink-*, *Cadmium-* und *Kupfersalz* sind unlösliche Niederschläge, die durch Salzlösungen dieser Metalle in der Lösung von Kaliumplatincyanür erzeugt werden.

Platincyanid $Pt(CN)^4$ und Verbindungen desselben mit anderen Cyanmetallen sind nicht bekannt. Aber man kennt sehr schöne Doppelsalze eines für sich unbekannten *Platinhexacyanids* $Pt^2(CN)^6$ mit anderen Cyaniden. Diese entstehen, wenn die Cyanür-Doppelsalze mit ziemlich concentrirter Salpetersäure behandelt werden oder in die Lösung derselben Chlor geleitet wird. Das *Kaliumsalz* $Pt^2(CN)^6 + 4KCN + 6H^2O$ (oder $+ 5H^2O$) krystallisirt in quadratischen Prismen mit kupferrothem Metallglanz, in Wasser leicht zu einer farblosen Flüssigkeit löslich.

Palladiumcyanür $Pd(CN)^2$. Wird aus der Lösung des Chlorürs durch Cyanquecksilber gefällt. — Gelblich weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Wird von Säuren nicht zersetzt, von Lösungen der Alkalicyanide gelöst unter Bildung von Doppelsalzen, welche den Platinverbindungen sehr ähnlich, aber meist farblos sind und nicht das schöne Farbenspiel zeigen.

Die *Kaliumverbindung* $Pd(CN)^2 + 2KCN + 3H^2O$ (oder $+ H^2O$) entsteht auch unter Wasserstoff-Entwicklung, wenn schwammiges Palladium mit Cyankaliumlösung längere Zeit in Berührung ist.

Iridiumcyanide sind in isolirtem Zustande nicht bekannt. Man kennt nur Doppelsalze des Hexacyanids $Ir^2(CN)^6$. Die *Wasserstoffverbindung* $Ir^2(CN)^6 + 6HCN$ durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, Schütteln der Lösung mit Aether und Verdunsten des Aethers erhalten, krystallisirt in weissen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krusten. Ihre Lösung reagirt stark sauer und zersetzt die kohlensauren Salze. — Das *Kaliumsalz* $Ir^2(CN)^6 + 6KCN$ entsteht beim Schmelzen von fein zertheiltem Iridium oder Ammonium-Iridiumchlorid mit Cyankalium oder Blutlaugensalz. Es bildet grosse, wasser-

Digitized by Google

helle, leicht lösliche rhombische Prismen. Das *Baryumsalz* $Ir^2(CN)^6 + 3Ba(CN)^2 + 18H^2O$ wird aus dem Kupfersalz (durch Fällung des Kaliumsalzes mit Kupfervitriollösung) durch Kochen mit Barytwasser erhalten. Lange harte, wasserhelle, rhombische Krystalle. In Wasser leicht löslich.

Rhodiumhexacyanid $Rh^2(CN)^6$. Das *Kaliumsalz* $Rh^2(CN)^6 + 6KCN$ wird wie das Iridiumsalz dargestellt und gleicht diesem sehr, unterscheidet sich von demselben aber dadurch, dass aus seiner Lösung beim Kochen mit conc. Essigsäure das freie Cyanid $Rh^2(CN)^6$ als schön carminrothes Pulver gefällt wird.

Osmiumcyanide sind in isolirtem Zustand nicht genau bekannt. Das *Kalium-Osmiumcyanür* $Os(CN)^2 + 4KCN$ wird wie das Kalium-Iridiumcyanid bereitet. Farblose quadratische Tafeln[1]. Salzsäure scheidet aus der conc. Lösung die *Wasserstoffverbindung* $Os(CN)^2 + 4HCN$ ab, die aus Alkohol in hexagonalen Säulen krystallisirt.

Rutheniumcyanür. Das *Kaliumsalz* $Ru(CN)^2 + 4KCN$ und die daraus entstehende Wasserstoffverbindung gleichen vollständig den Osmiumverbindungen.

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Platinoxydul PtO. Wird durch vorsichtiges Erhitzen des Hydroxyduls erhalten. — Schwarzes Pulver. In verdünnten Säuren unlöslich.

Platinoxyd PtO^2. Durch Erhitzen des Hydroxyds. Schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver.

Palladiumsuboxyd Pd^2O. Entsteht, wenn das Hydroxydul so lange bis fast zum Glühen erhitzt wird, als es noch Sauer-

1) Isomorph mit dem analog zusammengesetzten Kalium-Eisencyanür S. 324, krystallisirt mit demselben in jedem Verhältniss zusammen und giebt mit Metallsalzlösungen ähnliche Reactionen, wie dieses.

Digitized by Google

stoff abgiebt. — Schwarzes Pulver. In Säuren unter Abscheidung von Palladium und Bildung von Oxydulsalzen löslich.

Palladiumoxydul PdO. Wird durch vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Salzes erhalten. — Schwarzes, in Säuren schwer lösliches Pulver.

Palladiumoxyd PdO^2. Wird durch Uebergiessen von Kalium-Palladiumchlorid mit Kalilauge und Auswaschen des Niederschlags mit siedendem Wasser erhalten. Schwarzes Pulver.

Iridiumoxydul IrO. Bleibt zurück, wenn die Salze, welche durch Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kalium auf Kalium-Iridiumhexachlorid entstehen (s. S. 433) mit kohlensaurem Kalium in einer Kohlensäure-Atmosphäre schwach geglüht werden und die Masse mit Wasser behandelt wird. — Schwarzes Pulver.

Iridiumsesquioxyd Ir^2O^3. Wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Kalium-Iridiumhexachlorid oder Kalium-Iridiumchlorid mit kohlensaurem Natrium in einem Kohlensäurestrom und Behandeln der Masse mit Wasser und Salpetersäure. — Schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver. Zerfällt bei starkem Glühen in Sauerstoff und Metall. Wird von Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

Iridiumoxyd IrO^2. Durch vorsichtiges Erhitzen des Hydroxyds im Kohlensäurestrom. — Schwarz, in Säuren unlöslich.

Rhodiumoxydul RhO. Entsteht beim Erhitzen des Hexahydroxyds unter Erglühen. — Dunkelgraues Pulver.

Rhodiumsesquioxyd Rh^2O^3. Bleibt beim Erhitzen des salpetersauren Salzes zurück. — Graue, schwammige, metallglänzende Masse, unlöslich in Säuren.

Rhodiumoxyd RhO^2. Wird durch wiederholtes Schmelzen von fein zertheiltem Rhodium mit Kalihydrat und Salpeter, Auslaugen mit Wasser und Behandeln des Kalium-haltigen

Digitized by Google

Rückstandes mit Salpetersäure erhalten. — Braunes Pulver, unlöslich in Säuren.

Osmiumoxydul OsO. Wird durch Erhitzen des schwefligsauren Oxydulsalzes mit kohlensaurem Natrium im Kohlensäurestrom erhalten. — Dunkles, in Säuren unlösliches Pulver.

Osmiumsesquioxyd Os^2O^3. Wird aus Kalium-Osmiumhexachlorid wie das Iridiumsesquioxyd erhalten. — Schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver.

Osmiumoxyd OsO^2. Wird durch Erhitzen von Kalium-Osmiumchlorid mit kohlensaurem Natrium als schwarzgraues Pulver, durch Erhitzen des Hydroxyds im Kohlensäurestrom in metallglänzenden, kupferrothen Stücken erhalten.

Osmiumsäure-Anhydrid (Osmiumsäure) OsO^4. Bildet sich beim Erhitzen von Osmium oder den Osmiumoxyden an der Luft oder besser im Sauerstoff und bei gleichzeitiger Einwirkung von Chlor und Wasser auf ein schwach glühendes Gemenge von Osmium-Iridium und Kochsalz (s. S. 413). — Lange, farblose Prismen von äusserst stechendem und die Augen stark angreifendem Geruch. Schmilzt schon unter 100^0 zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei etwas höherer Temperatur ohne Zersetzung siedet. In Wasser langsam, aber in reichlicher Menge zu einer nicht sauer reagirenden, stark riechenden, farblosen Flüssigkeit löslich. Reducirende Körper scheiden daraus metallisches Osmium ab. Schwefligsäure-Anhydrid färbt die Lösung erst gelb, dann blau.

Rutheniumoxydul RuO. Wird erhalten durch nicht zu lange fortgesetztes Glühen von Ruthenium an der Luft und durch starkes Glühen des Chlorürs mit kohlensaurem Natrium im Kohlensäurestrom und Auslaugen mit Wasser. — Schwarzgraues, in Säuren unlösliches Pulver.

Rutheniumsesquioxyd Ru^2O^3. Entsteht, wenn fein zertheiltes Ruthenium längere Zeit an der Luft geglüht wird und beim

Digitized by Google

Erhitzen des entsprechenden Hydroxyds im Kohlensäurestrom. — Blauschwarz, in Säuren unlöslich.

Rutheniumoxyd RuO^2. Wird durch Glühen von Zweifach-Schwefelruthenium an der Luft als schwarzgraue Masse, durch Glühen von fein zertheiltem Ruthenium bei sehr hoher Temperatur in einem Luftstrom in deutlichen quadratischen Krystallen erhalten.

Rutheniumsäure-Anhydrid RuO^4. Die durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Ruthenium, 24 Th. Kalihydrat und 8 Th. Salpeter erhaltene Masse wird in 48 Th. Wasser gelöst und durch die Lösung in einer Retorte ein rascher Strom von Chlorgas geleitet. Dabei wird so viel Wärme frei, dass das Anhydrid sich verflüchtigt und sich im Retortenhals und einer stark abgekühlten, als Vorlage dienenden Glasröhre als gelbe krystallinische Masse verdichtet. Durch Schmelzen unter wenig Wasser wird es gereinigt. — Goldgelbe krystallinische Masse oder glänzende rhombische Prismen. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und siedet bei wenig über 100°. Der goldgelbe Dampf riecht stark, der salpetrigen Säure ähnlich und greift die Lungen, aber nicht die Augen, stark an. In Wasser ziemlich schwer löslich. In feuchtem Zustande und in Lösung zersetzt es sich schon nach kurzer Zeit freiwillig in das dem Sesquioxyd entsprechende Hydroxyd. Durch Alkohol und die meisten organischen Körper wird es leicht reducirt. Schwefligsäure-Anhydrid färbt die Lösung erst schön purpurroth, dann beim Erhitzen violettblau.

Die *Hydroxyde* werden durch Zersetzung der Chloride mit den Hydroxyden oder kohlensauren Salzen der Alkalimetalle erhalten. Sie sind den Chloriden, aus welchen sie sich bilden, analog zusammengesetzt. Die meisten von ihnen besitzen schwach saure Eigenschaften und sind schwer in reinem Zustande zu erhalten, weil sich bei der Fällung, ähnlich wie beim Uran (S. 371), nicht die reinen Hydroxyde, sondern die Alkaliverbindungen derselben bilden.

Digitized by Google

Platinhydroxydul $Pt(OH)^2$. Wird durch Digestion des Chlorürs mit Kalilauge bei gelinder Wärme erhalten. — Schwarzes voluminöses Pulver. In verdünnter Schwefelsäure zu einer schwarzen Flüssigkeit löslich. Von heisser conc. Salzsäure und heisser Kalilauge wird es unter Abscheidung von metallischem Platin gelöst.

Platinhydroxyd (Platinsäure) $Pt(OH)^4$. Bleibt zurück, wenn eine mit überschüssigem kohlensaurem Natrium versetzte Platinchloridlösung eingedampft und der Rückstand mit Essigsäure digerirt wird, oder wenn eine Platinchloridlösung mit überschüssiger Natronlauge gekocht, dann mit Essigsäure übersättigt und der weisse, flockige Niederschlag $Pt(OH)^4 + 2H^2O$ bei 100° getrocknet wird. — Rothbraunes, dichtes Pulver, in verdünnten Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, und in Natronlauge vollständig löslich. — Salzartige Verbindungen mit den Alkalimetallen entstehen, wenn Platin mit den Hydroxyden und salpetersauren Salzen der Alkalimetalle oder die Doppelchloride mit den Hydroxyden geschmolzen und die Massen mit Wasser ausgelaugt werden, oder wenn eine mit kohlensaurem Natrium versetzte Platinchloridlösung dem Sonnenlicht ausgesetzt und darauf längere Zeit bis fast zum Kochen erhitzt wird. Es sind rothbraune Körper von nicht genau bekannter Zusammensetzung. Eine *Baryumverbindung*

$$PtO^3Ba + 4H^2O = PtO\begin{cases}O\\O\end{cases}Ba + 4H^2O \quad oder = Pt\begin{cases}(OH)^2\\O^2.Ba\end{cases} + 3H^2O$$

scheidet sich als strohgelber krystallinischer Niederschlag ab, wenn eine conc. Platinchloridlösung mit einem grossen Ueberschuss von Barytwasser zum Sieden erhitzt wird.

Palladiumhydroxyde sind in reinem Alkali-freiem Zustande kaum bekannt. In der Chlorürlösung entsteht durch Kalilauge ein brauner Niederschlag, der im Ueberschuss von Kalilauge löslich ist und sich beim Kochen dieser Lösung wieder abscheidet. Durch Uebergiessen von Kalium-Palladiumchlorid mit Kalilauge wird ein gelbbraunes Alkali-haltiges Pulver abgeschieden.

Digitized by Google

Iridiumhydroxyde. Die Hydroxyde $Ir^2(OH)^6$ (schwarzes, in Säuren fast unlösliches Pulver) und $Ir(OH)^4$ (indigoblauer, in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslicher, in Salzsäure langsam mit blauer Farbe löslicher Niederschlag) werden aus den entsprechenden Chloriden durch Kalilauge, ersteres unter Zusatz von etwas Alkohol, gefällt.

Rhodiumhydroxyd $Rh^2(OH)^6$. Gallertartiger, braunschwarzer Niederschlag.

Osmiumhydroxydul $Os(OH)^2$ und **-hydroxyd** $Os(OH)^4$ sind schwarze Niederschläge, letzteres wird durch Zusatz von Säuren aus der Lösung des osmigsauren Kaliums gefällt.

Osmige Säure OsO^4H^2. Die freie Säure ist nicht darstellbar, weil sie beim Freiwerden aus ihren Salzen sich sofort in Osmiumhydroxyd und Osmiumsäure-Anhydrid zersetzt. Das *Kaliumsalz* $OsO^4K^2 + 2H^2O$ scheidet sich allmählich ab, wenn eine Lösung von Osmiumsäure-Anhydrid in Kalilauge mit etwas Alkohol oder salpetrigsaurem Kalium versetzt wird. Violette Octaëder. Leicht löslich in Wasser, zersetzt sich aber in dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen sofort in Osmiumhydroxyd und osmiumsaures Kalium. — Das *Baryumsalz* $OsO^4Ba + H^2O$ scheidet sich aus einer Lösung von Osmiumsäure-Anhydrid in Barytwasser allmählich in schwarzen, glänzenden Prismen ab.

Osmiumsäure. Die dem Anhydrid OsO^4 entsprechende Säure und bestimmte Salze derselben sind nicht bekannt.

Rutheniumhydroxyde. Das Hydroxyd $Ru^2(OH)^6$ ist ein schwarzbrauner, das Hydroxyd $Ru(OH)^4$ ein rothbrauner Niederschlag. Beide sind in Säuren leicht löslich. Das Hydroxyd $Ru(OH)^4$ verpufft beim Erhitzen.

Ruthenige Säure RuO^4H^2 und **Rutheniumsäure** sind nicht bekannt. Das *Kaliumsalz* der ersteren Säure entsteht beim Erhitzen des Metalls mit Kalihydrat und Salpeter; es löst sich in Wasser mit Orangefarbe auf, kann aber nicht krystallisirt erhalten werden. — Das Rutheniumsäure-Anhydrid (S. 429) scheint mit Basen keine Salze zu bilden.

Digitized by Google

c. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

Die Neigung der Platinmetalle, mit Sauerstoff-haltigen Säuren Salze zu bilden, ist sehr gering und es sind nur wenige gut characterisirte derartige Verbindungen bekannt.

Schwefelsaures Platin $(SO^4)^2Pt$. Wird durch Eindampfen einer Platinchloridlösung mit der zur Zersetzung erforderlichen Menge Schwefelsäure als dunkelbraune oder schwarze zerfliessliche Masse erhalten.

Schwefelsaures Palladiumoxydul $SO^4Pd + 2H^2O$. Durch Lösen des Metalls in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure und Eindampfen. — Braune, leicht lösliche Krystalle. Wird durch viel Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt.

Schwefelsaures Rhodium $(SO^4)^3Rh^2 + 12H^2O$. Durch Eindampfen einer Lösung des entsprechenden Hydroxyds in Schwefelsäure. — Farblose oder gelbliche Krystallmasse.

Schwefligsaure Salze. Wird in eine Platinchloridlösung Schwefligsäure-Anhydrid geleitet, bis sie farblos geworden ist und dann mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, so scheidet sich ein weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag von *schwefligsaurem Platinoxydul-Natrium* $SO^3Pt + 3SO^3Na^2 + 7H^2O$ ab. Das entsprechende *Kaliumsalz* $SO^3Pt + 3SO^3K^2 + 2H^2O$ wird erhalten durch Auflösen von Kaliumplatinchlorid in einer siedenden Lösung von schwefligsaurem Kalium oder durch Einleiten von Schwefligsäure-Anhydrid in eine Lösung von schwefligsaurem Kalium, in welcher Platinhydroxyd suspendirt ist. Es bildet ziemlich leicht lösliche, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln.

Wird in Wasser, welches Iridiumhydroxyd $Ir(OH)^4$ suspendirt enthält, Schwefligsäure-Anhydrid geleitet, so löst sich ein Theil mit hellgrüner Farbe als schwefligsaures Sesquioxydsalz $(SO^3)^3Ir^2$ auf, während ein anderer Theil in un-

Digitized by Google

lösliches braungrünes Oxydsalz $SO^3(IrO) + 4H^2O$ übergeht. Die grüne Lösung scheidet beim Neutralisiren mit den kohlensauren Salzen der Alkalimetalle dunkelgefärbte krystallinische Doppelsalze $(SO^3)^3IrK^3 + 3H^2O$ etc. ab. — Ein analog zusammengesetztes unlösliches Doppelsalz des Rhodiums entsteht, wenn Rhodiumhexachlorid oder das Kaliumdoppelsalz mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium behandelt wird (s. S. 415).

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Platinsulfür PtS und **Platinsulfid** PtS^2 entstehen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Sulfiden der Alkalimetalle auf das Chlorür und Chlorid. — Schwarze Niederschläge. In den Sulfiden der Alkalimetalle mit rother Farbe löslich unter Bildung von löslichen Sulfosalzen. — Wird ein Gemenge von 1—2 Th. Platinschwamm, 6 Th. kohlensaurem Kalium und 6 Th. Schwefel geschmolzen, so bleibt beim Behandeln mit Wasser ein unlösliches *Kaliumsulfoplatinat* Pt^2S^3K in dünnen blaugrauen Blättchen mit röthlichem Metallglanz zurück, welches sich bei mässigem Erhitzen in trocknem Salzsäuregas in Chlorkalium und *Platinsesquisulfid* Pt^2S^3 zersetzt. Letzteres bildet nach dem Auslaugen der Masse mit Wasser und Erhitzen über 120° ein stahlgraues Metallpulver. Ein unlösliches *Natriumsulfoplatinat* Pt^2S^3Na wird auf dieselbe Weise erhalten.

Palladiumsulfür PdS. Wird durch Erhitzen der Elemente als grauweisse metallische Masse, durch Fällung der Chlorürlösung mit Schwefelwasserstoff als schwarzbraunes Pulver erhalten.

Die Sulfide der anderen Elemente sind metallisch glänzende Massen oder braune Niederschläge. Das *Schwefelruthenium* Ru^2S^3 kommt zuweilen im Platinerz in kleinen Octaëdern vor (s S. 412).

Digitized by Google

e. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Platin-Amidverbindungen. Das Platin hat die Eigenschaft, ähnlich wie das Kobalt (S. 303), in Verbindung mit den Elementen des Ammoniaks eine grosse Anzahl complicirt zusammengesetzter Körper zu bilden, welche als Platin-haltige Basen (Platinbasen) und Salze derselben angesehen werden können. Die bekanntesten und wichtigsten dieser Verbindungen bilden 4 Gruppen:

1. **Platostetramin-Verbindungen** (erste Base von Reiset). Das *Chlorid* $Pt(NH^3)^4Cl^2 + H^2O$ entsteht, wenn Platinchlorür mit überschüssigem Ammoniak bis zur vollständigen Lösung gekocht und die Lösung verdunstet wird. — Farblose, durchsichtige, vierseitige Prismen. In Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Verbindet sich mit Platinchlorür zu einem in dunkelgrünen Nadeln krystallisirenden, in Wasser unlöslichen Doppelsalz $Pt(NH^3)^4Cl^2 + PtCl^2$. Diese Verbindung, *Magnus' grünes Salz*, entsteht direct, wenn man zu einer heissen Lösung von Platinchlorür in Salzsäure überschüssiges Ammoniak setzt. Mit andern Metallchloriden liefert es ähnliche Doppelsalze.

Das *salpetersaure Salz* $(NO^3)^2Pt(NH^3)^4$, farblose Nadeln, und das *schwefelsaure Salz* $SO^4Pt(NH^3)^4$, farblose oder gelbe Quadratoctaëder, werden durch Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure zu der Lösung des Chlorides erhalten.

Die *freie Base* $Pt(NH^3)^4(OH)^2$ wird durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser und Abdampfen des Filtrats erhalten. — Farblose, zerfliessliche Nadeln. Stärkere Base als das Ammoniak. Wirkt ätzend, zieht aus der Luft Kohlensäure an und fällt Metallsalzlösungen. Schmilzt bei 110° unter Zersetzung in Ammoniak, Wasser und Platosdiaminoxyd.

2. **Platosdiamin-Verbindungen** (zweite Base von Reiset). Das *Chlorid* $Pt(NH^3)^2Cl^2$ [1]. Wird durch Erhitzen des Platos-

[1] Isomerisch mit Magnus' grünem Salz.

Digitized by Google

tetraminchlorids auf 220—270° oder durch Eindampfen der mit Salzsäure versetzten Lösung desselben Salzes und Waschen des Rückstandes mit wenig kaltem Wasser erhalten. Wird aus den Lösungen der anderen Salze durch Salzsäure ausgefällt. — Gelbes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver. Löslich in Ammoniak unter Rückbildung des Tetraminsalzes.

Das *salpetersaure Salz* $(NO^3)^2Pt(NH^3)^2$ und das *schwefelsaure Salz* $SO^4Pt(NH^3)^2$ sind weisse krystallinische Pulver, die sich gegen Ammoniak wie das Chlorid verhalten.

Die *freie Base* $Pt(NH^3)^2(OH)^2$ ist nicht genau bekannt. Das *Oxyd* $Pt(NH^3)^2O$ entsteht neben Ammoniak und Wasser, wenn das Platostetramin-Hydroxyd auf 110° erhitzt wird. — Graue, in Wasser und Ammoniak unlösliche Masse.

3. Platindiamin-Verbindungen (Base von Gerhardt). Das *Chlorid* $Pt(NH^3)^2Cl^4$ entsteht durch directe Vereinigung des Platosdiaminchlorids mit Chlor, wenn durch Wasser, in dem dieses Salz suspendirt ist, Chlor geleitet wird. — Kleine, gelbe, octaëdrische Krystalle. In Wasser unlöslich. Wird von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure nicht angegriffen.

Das *salpetersaure Salz* (basisches) $(NO^3)^2Pt(NH^3)^2(OH)^2 + 2H^2O$ bildet sich, wenn das Chlorid mit einer Lösung von salpetersaurem Silber längere Zeit gekocht wird. — Gelbe, hexagonale Krystalle. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich. Wird die Lösung mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und eingedampft, so krystallisirt ein anderes (neutrales) Salz: $(NO^3)^4Pt(NH^3)^2$ in gelben, in Wasser fast unlöslichen Prismen.

Das *schwefelsaure Salz* $(SO^4)^2Pt(NH^3)^2$ ist ein gelbes krystallinisches, in heissem Wasser lösliches Pulver.

Die *freie Base* $Pt(NH^3)^2(OH)^4$ scheidet sich ab, wenn zu der heissen Lösung des salpetersauren Salzes überschüssiges Ammoniak gesetzt wird. — Kleine, glänzende, gelbe Krystalle. In Wasser sehr wenig löslich. Entwickelt mit Kalilauge kein Ammoniak und liefert mit Säuren die obigen Salze.

4. Platintetramin-Verbindungen. Das *Chlorid* (Gros' Chlorid)

Digitized by Google

$Pt(NH^3)^4Cl^4$ entsteht, wenn Chlorgas in die siedende Lösung des Platostetraminchlorids geleitet oder das Platindiaminchlorid mit Ammoniak behandelt wird. — Gelbe reguläre Octaëder. Von den vier Chloratomen in diesem Chlorid sind zwei fester als die beiden anderen gebunden. Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung anfänglich nur einen Theil und erst nach langem Kochen alles Chlor. Es sind viele Salze mit Sauerstoff-haltigen Säuren bekannt, in welchem noch 2 Chloratome enthalten sind. Ein solches *salpetersaures Salz* (Chlor-Nitrat) $(NO^3)^2Pt(NH^3)^4Cl^2$ entsteht, wenn Magnus' grünes Salz (s. oben S. 434) mit Salpetersäure digerirt oder das salpetersaure Platostetramin mit Chlor behandelt wird. Farblose glänzende Prismen. Aus seiner wässrigen Lösung wird durch salpetersaures Silber bei Siedhitze nur die Hälfte des Chlors als Chlorsilber gefällt und es entsteht ein weisses schwer lösliches Salz $(NO^3)^2Pt(NH^3)^4Cl(OH)$. — Schwefelsäure fällt aus der siedenden Lösung des Chlornitrats das entsprechende Chlorsulfat $SO^4Pt(NH^3)^4Cl^2$ als weisses, schweres, krystallinisches Pulver. — Ein mit dem Chlornitrat gleich zusammengesetztes, aber davon verschiedenes Salz (Nitratchlorid) entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf die kochende Lösung des basisch-salpetersauren Platindiamins als weisses, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver. Aus seiner Lösung wird durch salpetersaures Silber das Chlor vollständig gefällt.

Das *salpetersaure Salz* (basisches) $(NO^3)^3Pt(NH^3)^4.OH$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf das salpetersaure Platostetramin. Schwefelsäure verwandelt es in das neutrale *schwefelsaure Salz* $(SO^4)^2Pt(NH^3)^4+H^2O$, ein weisses, amorphes Pulver.

Das *Palladium* und die anderen Metalle dieser Gruppe geben ähnliche Amidoverbindungen wie das Platin. Aus einer Lösung von Palladiumchlorür fällt Ammoniak eine dem grünen Salz von Magnus (S. 434) entsprechende Verbindung als fleischrothen krystallinischen Niederschlag. Dieser löst sich beim Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak farblos auf und

Digitized by Google

aus der Lösung fällt Salzsäure citrongelbes krystallinisches *Palladiaminchlorid* $Pd(NH^3)^2Cl^2$, aus welchem die freie Base und andere Salze in derselben Weise, wie aus der entsprechenden Platinverbindung erhalten werden können.

XXII. Gruppe des Vanadins.

Diese Gruppe wird gebildet von den drei Elementen: *Vanadin*, *Niob* und *Tantal*. Sie sind *fünfwerthig* und schliessen sich in mancher Hinsicht an die Elemente der Stickstoffgruppe (S. 60) an.

1. Vanadin. Vd.

Atomgewicht 51,3.

Vorkommen. Nirgends in grosser Menge und wie es scheint nur als vanadinsaure Salze, als Bleisalz im Vanadinit (Vanadinbleierz), als Kupfersalz im Volborthit, ausserdem in kleiner Menge ziemlich verbreitet in manchen Mineralien, besonders in Eisenerzen.

Darstellung. Sehr schwierig rein und frei von Sauerstoff zu erhalten, nur aus den sauerstofffreien Chloriden durch lange fortgesetztes Glühen im Wasserstoffstrom mit oder ohne Natrium.

Eigenschaften. Weisslich graues Pulver, welches unter dem Mikroskop als silberglänzende, krystallinische Masse erscheint. Spec. Gewicht 5,5. Verändert sich an der Luft und mit Wasser befeuchtet bei 100° nicht; beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff verbrennt es und verwandelt sich schliesslich in Vanadinsäure-Anhydrid. Bei starker Rothglühhitze nicht schmelzbar. Unlöslich in Salzsäure, selbst in heisser, langsam löslich in Flusssäure unter Wasserstoffentwicklung und in heisser conc. Schwefelsäure, sehr leicht und mit blauer Farbe löslich in Salpetersäure. Schmelzendes Natronhydrat verwandelt es unter Wasserstoff-Entwicklung in vanadinsaures Natrium.

Digitized by Google

2. Niob. Nb. 3. Tantal. Ta.

Atomgewicht Nb 95; Ta 182.

Vorkommen. Nur in wenigen seltenen Mineralien und fast immer gemeinschaftlich als niobsaure und tantalsaure Salze, hauptsächlich als Eisen- und Mangansalz in den Columbiten, Niobiten und Tantaliten.

Darstellung und Eigenschaften. Die freien Elemente sind wenig oder gar nicht bekannt. Durch Erhitzen der Natrium-Doppelfluoride mit Natrium werden schwarze Pulver erhalten, die aber sehr wahrscheinlich noch Sauerstoff enthalten.

Verbindungen des Vanadins, Niobs und Tantals.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Die normalen Chloride sind nach der Formel MCl^5 zusammengesetzt, vom Vanadin sind jedoch nur chlorärmere Verbindungen, aber ein dem normalen Chlorid entsprechendes Oxychlorid $VdOCl^3$ bekannt.

Vanadindichlorid $VdCl^2$ (oder Vd^2Cl^4). Entsteht, wenn die Dämpfe des Tetrachlorids mit Wasserstoff durch eine rothglühende Röhre geleitet werden. — Apfelgrüne, glimmerartige Tafeln, sehr hygroskopisch, in Wasser mit violetter Farbe löslich.

Vanadintrichlorid $VdCl^3$. Bildet sich aus dem Tetrachlorid langsam durch freiwillige Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Siedepunct desselben. — Pfirsichblüthrothe Tafeln. Nicht flüchtig. Verwandelt sich beim Glühen an der Luft in Vanadinsäure-Anhydrid. Sehr zerfliesslich. Löst sich in Wasser zu einer braunen Flüssigkeit, die auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure grün wird.

Vanadintetrachlorid $VdCl^4$ (oder Vd^2Cl^8). Entsteht beim Erhitzen von metallischem Vanadin oder Stickstoffvanadin in trocknem Chlorgase oder neben dem Oxytrichlorid, wenn Chlor-

Digitized by Google

gas über ein rothglühendes Gemenge des Sesquioxyds mit Kohle geleitet wird. Wird das auf letztere Weise erhaltene Product wiederholt dampfförmig zugleich mit Chlor über glühende Kohlen geleitet, so wird alles Oxychlorid zersetzt und reines Tetrachlorid erhalten. — Braune Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,858. Bei —18° noch flüssig. Siedepunct 154°, zersetzt sich bei der Destillation aber theilweise in Chlor und Trichlorid. Dieselbe Zersetzung erleidet es beim Aufbewahren. Von Wasser wird es unter Zersetzung zu einer blauen Flüssigkeit gelöst.

Niobchlorid $NbCl^5$. Bildet sich, in der Regel neben etwas Oxychlorid, wenn ein Gemenge von Niobsäure-Anhydrid und Kohle im Chlorgase erhitzt wird. — Gelbe krystallinische Masse. Schmelzpunct 194°. Siedepunct 240°,5. In Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löslich, aus der durch Kochen Niobsäure gefällt wird.

Tantalchlorid $TaCl^5$. Wird wie das Niobchlorid bereitet. Hellgelbe krystallinische Masse. Schmelzpunct 211°,3. Siedepunct 241°,6. Zersetzt sich an feuchter Luft und mit Wasser rasch in Tantalsäure und Salzsäure.

Vanadinoxychlorid $VdOCl^3$. Entsteht zugleich mit dem Tetrachlorid, wenn ein Gemenge des Sesquioxyds mit Kohle im Chlorgase stark erhitzt wird und, neben Vanadinsäure-Anhydrid, wenn das Sesquioxyd für sich im Chlorgase geglüht wird. — Citronengelbe Flüssigkeit von 1,84 spec. Gewicht. Siedepunct 127°. Zersetzt sich mit Wasser in Vanadinsäure und Salzsäure. Wird sein Dampf zugleich mit Wasserstoff durch eine rothglühende Röhre geleitet, so entsteht Sesquioxyd und daneben drei andere Oxychloride: $VdOCl$ (braune, leichte, flockige Masse, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Salpetersäure), Vd^2O^2Cl (braungelbe, metallisch glänzende dem Musivgold (S. 407) ähnliche, in Wasser unlösliche, in Salpetersäure leicht lösliche Masse) und $VdOCl^2$ (glänzende, grasgrüne, tafelförmige Krystalle, sublimirbar, zerfliesslich), von denen die letztere am leichtesten

Digitized by Google

in reinem Zustande durch Erhitzen des Oxytrichlorids mit Zink in zugeschmolzenen Röhren auf 400° erhalten wird.

Nioboxychlorid $NbOCl^3$. Bildet sich neben Niobchlorid, besonders wenn bei der Darstellung desselben nur wenig Kohle oder Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind. Entsteht ferner, wenn das Chlorid wiederholt dampfförmig über erhitztes Niobsäure-Anhydrid geleitet wird. — Weisse, seidenartige Masse. Verflüchtigt sich ohne vorher zu schmelzen bei ungefähr 400°. Zersetzt sich an feuchter Luft und mit Wasser in Niobsäure und Salzsäure.

Vanadintribromid $VdBr^3$. Durch Leiten von Bromdämpfen über glühendes Stickstoffvanadin. — Grauschwarze, undurchsichtige, zerfliessliche Masse. — Das *Oxybromid* $VdOBr^3$ wird wie das Oxychlorid erhalten und bildet eine dunkelrothe, durchsichtige, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 2,967 spec. Gewicht. Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 180° in Brom und ein gelblich braunes, festes, zerfliessliches Oxybromid $VdOBr^2$.

Tantalbromid $TaBr^5$ wird wie das Chlorid erhalten und gleicht diesem sehr.

Vanadinfluoride sind wenig bekannt.

Niobfluorid $NbFl^5$. In isolirtem Zustande nicht bekannt. Niobsäure löst sich in Flusssäure, aber beim Verdunsten der Lösung scheidet sich wieder Niobsäure aus. Wird die Lösung mit Fluorkalium versetzt, so krystallisiren je nach der Menge des letzteren verschiedene Doppelsalze des Nioboxyfluorids $NbOFl^3$ mit Fluorkalium. Von diesen ist nur das Salz $NbOFl^3 + 2KFl + H^2O$, welches in monoklinen Blättchen krystallisirt, beständig und die anderen Salze gehen zum grössten Theil beim Umkrystallisiren in dieses über. Es ist in Flusssäure-haltigem Wasser ziemlich leicht löslich (in 12—13 Th. bei gewöhnlicher Temperatur). Wird dieses Salz in erwärmter Flusssäure gelöst, so krystallisirt beim Erkalten

Digitized by Google

Kalium-Niobfluorid $NbFl^5 + 2KFl$ in kleinen nadelförmigen rhombischen Krystallen, die beim Auflösen in heissem Wasser wieder in das Oxyfluorid-Doppelsalz übergehen. — Doppelsalze des Oxyfluorids mit Fluorammonium und anderen Fluoriden werden auf dieselbe Weise erhalten.

Tantalfluorid $TaFl^5$. Nicht bekannt. Tantalsäure verhält sich gegen Flusssäure, wie die Niobsäure. Aus der mit Fluorkalium oder anderen Fluoriden versetzten Lösung krystallisiren aber keine Doppelsalze eines Oxyfluorids, sondern des Fluorids $TaFl^5$. Das *Kalium-Tantalfluorid* $TaFl^5 + 2KFl$ bildet nadelförmige rhombische Prismen, die in Wasser schwer löslich sind[1]) (in 151—157 Th. Flusssäure-haltigem Wasser bei gewöhnlicherTemperatur) und sich beim Erwärmen mit reinem Wasser unter Abscheidung eines weissen unlöslichen Niederschlags (wahrscheinlich aus Oxyfluorid-Doppelsalz bestehend) zersetzen. Das *Ammoniumsalz* $TaFl^5 + 2NH^4Fl$ krystallisirt in Quadratoctaëdern.

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Die normalen Oxyde sind nach der Formel M^2O^5 zusammengesetzt. Es sind Anhydride von Säuren. Ausserdem aber sind noch Oxyde mit geringerem Sauerstoffgehalt bekannt.

Vanadinoxydul VdO (oder Vd^2O^2). Bildet sich, wenn die Dämpfe des Oxytrichlorids mit überschüssigem Wasserstoff über rothglühende Kohlen geleitet werden und die Masse schliesslich in einem Strom von Wasserstoff noch stark geglüht wird. — Graues, metallisch glänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Säuren zu einer lavendelfarbigen Lösung, die mit grosser Begierde Sauerstoff absorbirt, an der Luft nach wenig Secunden tief chocoladebraun, oder, bei Gegenwart von freier Säure, blau wird, Pflanzenfarben bleicht und mit

---

1) Sehr geeignet zur Darstellung reiner Tantalverbindungen und zur Trennung von Niob (s. Niobsäure-Anhydrid S. 444).

Digitized by Google

Natronlauge oder Ammoniak versetzt, ein braunes Hydroxyd abscheidet, welches ebenfalls sofort Sauerstoff absorbirt. Eine solche Lösung wird auch erhalten, wenn eine stark verdünnte Lösung von Vanadinsäure-Anhydrid in heisser conc. Schwefelsäure mit Zink digerirt wird, wobei sie erst blau, dann grün und schliesslich lavendelfarben wird.

Nioboxydul NbO (oder Nb^2O^2). Wird durch Erhitzen von Kalium-Nioboxyfluorid mit Natrium erhalten. — Schwarzes Pulver. Verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verbrennt aber bei Glühhitze wie Zunder zu Niobsäure-Anhydrid. Wird von Wasser, Kalilauge und conc. Säuren selbst bei Siedhitze nicht angegriffen. Verbindet sich mit Chlor in der Wärme zu Nioboxychlorid.

Vanadinsesquioxyd Vd^2O^3. Entsteht, wenn Vanadinsäure-Anhydrid im Wasserstoffstrom geglüht wird. — Schwarzes, glänzendes Pulver. Wird selbst bei Weissglühhitze durch Wasserstoff nicht weiter reducirt. Verbrennt beim Erwärmen an der Luft unter Erglühen zu Vanadinsäure-Anhydrid, absorbirt aber langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft. Unlöslich in Säuren. Eine grüne Lösung, welche ein diesem Oxyd entsprechendes schwefelsaures Salz enthält, entsteht, wenn bei der Reduction des gelösten Vanadinsäure-Anhydrids (s. Vanadinoxydul) anstatt des Zinks Magnesium angewandt wird.

Vanadindioxyd VdO^2 (oder Vd^2O^4). Bildet sich aus dem Sesquioxyd bei längerem Liegen an der Luft und durch Glühen eines Gemenges von Sesquioxyd mit Vanadinsäure-Anhydrid. — Indigoblaues, aus mikroskopischen, glänzenden Krystallen bestehendes Pulver, welches sich bei noch längerem Verweilen an feuchter Luft in ein dunkelolivengrünes Hydroxyd verwandelt. In Säuren langsam mit blauer Farbe löslich. Solche Lösungen erhält man auch durch Einwirkung schwach reducirender Körper (Schwefligsäure-Anhydrid, Schwefelwasserstoff) auf die Lösung des Vanadinsäure-Anhydrids in verdünnter

Digitized by Google

Schwefelsäure. Aus ihnen wird durch kohlensaures Natrium ein grauweisses Hydroxyd gefällt, welches beim Trocknen und Glühen unter Luftabschluss in das Oxyd übergeht.

Niobdioxyd NbO^2 (oder Nb^2O^4). Wird erhalten, wenn über Niobsäure-Anhydrid bei Weissglühhitze Wasserstoff geleitet wird. — Dichtes schwarzes Pulver mit bläulichem Schein. Wird von Wasser, Kalilauge und conc. Säuren selbst bei Siedhitze nicht angegriffen.

Tantaldioxyd TaO^2 (oder Ta^2O^4). Entsteht durch starkes Erhitzen von Tantalsäure-Anhydrid in einem Kohlentiegel, aber nicht im Wasserstoffstrom. — Braune Masse.

Vanadinsäure-Anhydrid Vd^2O^5. Wird aus den vanadinhaltigen Mineralien am leichtesten gewonnen durch Erhitzen derselben mit Salpeter, Auslaugen mit Wasser, vorsichtiges Neutralisiren mit Salpetersäure, so dass die Lösung noch schwach alkalisch bleibt, Filtriren und Ausfällen des Filtrats mit Chlorbaryum. Der Niederschlag, welcher alles Vanadin als vanadinsaures Baryum neben anderen Baryumsalzen enthält, wird ausgewaschen, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, vom schwefelsauren Baryum filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, auf ein kleines Volumen verdunstet und in dasselbe ein Stück Salmiak gestellt. Das in conc. Salmiaklösung unlösliche vanadinsaure Ammonium scheidet sich allmählich ab. Es wird mit Salmiaklösung gewaschen und in einem offenen Tiegel erhitzt, wobei es Vanadinsäure-Anhydrid hinterlässt. — Röthlich braune Masse, die bei Glühhitze schmilzt und beim Erkalten krystallinisch, oft unter Bildung sehr schöner rhombischer Prismen, erstarrt. In Wasser äussert wenig mit schwach gelber Farbe löslich. In Säuren leicht mit rother Farbe löslich, in Alkalien leicht löslich unter Bildung von vanadinsauren Salzen. Die Lösung in Säuren färbt sich mit Reductionsmitteln erst blau, dann grün, indem sich wenig beständige, den Oxyden entsprechende Salze bilden.

Digitized by Google

Niobsäure-Anhydrid Nb^2O^5. Um diese und die folgende Verbindung aus den Columbiten, Tantaliten etc. darzustellen, werden diese in fein gepulvertem Zustand mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen, die Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht, der unlösliche Rückstand mit Schwefelammonium digerirt, ausgewaschen und mit Salzsäure etwas Schwefeleisen ausgezogen. Das zurückbleibende Gemenge von Niobsäure und Tantalsäure wird in Flusssäure gelöst, die Lösung mit Fluorkalium versetzt und das schwer lösliche Kalium-Tantalfluorid von dem leichter löslichen Kalium-Nioboxyfluorid durch Krystallisiren getrennt. Durch Abdampfen dieser Salze mit Schwefelsäure und Glühen des mit Wasser ausgelaugten Rückstandes werden die Anhydride erhalten. — Weisses in der Hitze sich gelb färbendes Pulver von 4,4—4,5 spec. Gewicht. Nicht schmelzbar. Durch Schmelzen mit Borax kann es in rhombischen Tafeln krystallisirt erhalten werden. In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich. Wird durch starkes Glühen im Wasserstoff zu Dioxyd reducirt.

Tantalsäure-Anhydrid Ta^2O^5. Ueber Darstellung s. die vorige Verbindung. — Sehr ähnlich dem Niobsäure-Anhydrid, unterscheidet sich von diesem aber durch sein hohes spec. Gewicht 7,35 und dadurch, dass es durch Wasserstoff bei starker Glühhitze nicht reducirt wird.

Hydroxyde. Die Hydroxyde des *Vanadins* sind wenig bekannt und auch die eigentliche *Vanadinsäure* nur unvollständig. Aus der conc. Lösung der sogenannten sauren Salze wird durch Salpetersäure ein voluminöser braunrother Niederschlag gefällt, welcher nach dem Trocknen an der Luft nach der Formel $Vd^2O^7H^4$, (der Pyrophosphorsäure S. 88 entsprechend), nach dem Trocknen über Schwefelsäure aber nach der Formel VO^3H (der Metaphosphorsäure entsprechend) zusammengesetzt zu sein scheint.

Niobsäure und *Tantalsäure* werden durch die Zersetzung der Chloride mit Wasser und aus den Lösungen ihrer Alkalisalze durch Salzsäure oder Schwefelsäure als weisse, volumi-

Digitized by Google

nöse, in Wasser unlösliche, in Säuren sehr wenig lösliche Niederschläge gefällt, die schwer rein zu erhalten sind. Ihre Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit bekannt.

c. Salze der Vanadin-, Niob- und Tantalsäure.

Die Zusammensetzung der Salze ist keine sehr einfache und ihre Constitution ist wenig aufgeklärt. Die Vanadinsäure liefert Salze VdO^4M^3 1) (*orthovanadinsaure Salze*), die den phosphorsauren entsprechen, ferner Salze: $Vd^2O^7M^4$ und VdO^3M (*pyro-* und *metavanadinsaure Salze*), den pyro- und metaphosphorsauren Salzen entsprechend und ausserdem eine dritte nach der Formel $Vd^4O^{11}M^2$ zusammengesetzte Classe von Salzen. — Die normalen Salze der Niobsäure und Tantalsäure entsprechen der Formel $Nb(Ta)O^3M$, aber ausserdem bilden auch sie sehr complicirt zusammengesetzte Salze.

Vanadinsaures Kalium. Das *orthovanadinsaure Salz* VdO^4K^3 wird beim Erhitzen von 1 Molecül Vanadinsäure-Anhydrid mit 3 Mol. kohlensaurem Kalium erhalten, das *metavanadinsaure* VdO^3K wird durch Lösen des Anhydrids in Kalilauge und Verdunsten erhalten; es krystallisirt nicht, die Lösung trocknet zu einer weissen Masse ein.

Vanadinsaures Natrium. Das Salz VdO^4Na^3 wird wie das Kaliumsalz bereitet. Weisse krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser, aus dieser Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Alkohol allmählich in nadelförmigen Krystallen mit 16 Mol. Krystallwasser ab. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser wird es langsam unter Bildung von Natronhydrat und *pyrovanadinsaurem Natrium* $Vd^2O^7Na^4 + 18H^2O$ zersetzt, welches in sechsseitigen, in Wasser leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Dieses Salz entsteht immer zuerst beim Schmelzen des Anhydrids mit überschüssigem kohlensaurem Natrium. — Das *metavanadinsaure Natrium* VdO^3Na gleicht dem Kaliumsalz. Aus seiner vorsichtig mit Essigsäure versetzten Lösung krystallisirt ein Salz $Vd^4O^{11}Na^2 + 9H^2O$ in glänzenden, hochrothen Tafeln.

1) M = einwerthiges Metallatom.

Digitized by Google

Vanadinsaures Ammonium. Das Salz VdO^3NH^4 (über die Darstellung s. Vanadinsäure-Anhydrid) bildet weisse krystallinische, in Wasser leicht lösliche, in Salmiaklösung unlösliche Körner. Aus seiner mit Essigsäure versetzten Lösung krystallisirt das Salz $Vd^4O^{11}(NH^4)^2 + 4H^2O$ in kleinen rothgelben Krystallen.

Vanadinsaures Silber. Das *orthovanadinsaure Salz* VdO^4Ag^3 wird als orangefarbiger, das *pyrovanadinsaure Salz* $Vd^2O^7Ag^4$ als schwerer, gelber, krystallinischer Niederschlag durch eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silber aus der Lösung der entsprechenden Natriumsalze gefällt.

Vanadinsaures Baryum $(VdO^3)^2Ba$ wird aus einer warmen Lösung eines metavanadinsauren Alkalisalzes durch Chlorbaryum als ein weisses, krystallinisches, in Wasser fast ganz unlösliches Pulver gefällt. Aus der Lösung des pyrovanadinsauren Natriums fällt Chlorbaryum das Salz $Vd^2O^7Ba^2$.

Vanadinsaures Strontium $(VdO^3)^2Sr$ und **vanadinsaures Calcium** $(VdO^3)^2Ca$ gleichen dem Baryumsalz, sind aber in Wasser leichter löslich.

Vanadinsaures Kupfer $(VdO^4)^2Cu^3 + H^2O$ (?) kommt natürlich als *Volborthit* in kleinen, grünen oder gelben sechsseitigen Tafeln vor. Selten rein, fast immer ist ein Theil des Kupfers darin durch Calcium ersetzt.

Vanadinsaures Blei. Die verschiedenen Salze werden durch Fällung der Natriumsalze mit löslichen Bleisalzen als unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge erhalten. — Eine dem Pyromorphit (S. 277) und Apatit (S. 201) entsprechende Verbindung $3[V(dO^4)^2Pb^3] + PbCl^2$ kommt natürlich als *Vanadinit* in gelben oder braunen hexagonalen Krystallen vor und wird künstlich als graues krystallinisches Pulver oder in kleinen sechsseitigen Prismen erhalten, wenn Vanadinsäure-Anhydrid, Bleioxyd und Chlorblei in dem durch die Formel gegebenen Verhältniss mit überschüssigem Kochsalz eine Stunde im Fluss gehalten und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht wird.

Digitized by Google

Niobsaures Kalium. Wird Niobsäure-Anhydrid mit dem 2—3fachen Gewicht Kalihydrat geschmolzen, die Masse in Wasser gelöst und die Lösung im Vacuum verdunstet, so krystallisirt das Salz $Nb^6O^{19}K^8 + 16H^2O$ in grossen monoklinen Prismen. Es schmilzt bei 100° unter Verlust von 12 Mol. Wasser, wird in höherer Temperatur wieder fest, färbt sich vorübergehend gelb und verliert seine Löslichkeit in Wasser. In Wasser löst sich das nicht erhitzte Salz auf, aber aus dieser Lösung krystallisirt ein anderes Salz, wahrscheinlich $NbO^3K + 2H^2O$ in rhombischen Octaëdern, die sich ohne Veränderung umkrystallisiren lassen. — Wird eine Lösung von Kalium-Nioboxyfluorid mit saurem kohlensaurem Kalium erhitzt, so wird fast die ganze Menge des Niobs in Form eines leichten, pulverigen, in Wasser fast unlöslichen Kaliumsalzes $Nb^3O^8K + 2\frac{1}{2}H^2O$ abgeschieden.

Tantalsaures Kalium. Das Salz $Ta^6O^{19}K^8 + 16H^2O$ wird in derselben Weise wie das entsprechende niobsaure Salz erhalten und krystallisirt wie dieses in monoklinen Prismen. Es löst sich bei gelinder Wärme unverändert in Wasser, bei Siedhitze aber scheidet sich aus der Lösung ein unlösliches Salz ab. Bei anhaltendem Glühen und nachherigem Auslaugen mit Wasser hinterlässt es das Salz TaO^3K als weisses unlösliches Pulver.

Niobsaures Eisen $(NbO^3)^2Fe$ und **tantalsaures Eisen** $(TaO^3)^2Fe$ bilden die in der Natur vorkommenden rhombisch krystallisirten *Columbite* (Niobite) und *Tantalite*. In den ersteren ist das Niob, in den letzteren das Tantal vorherrschend. Ein Theil des Eisens ist in ihnen fast immer durch Mangan ersetzt.

d. Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe.

Schwefelvanadin. Beim Glühen von Vanadinsäure-Anhydrid oder Vanadinsesquioxyd im Schwefelwasserstoffgas entsteht eine schwarze, in Salzsäure und Schwefelsäure unlösliche Schwefelverbindung. In einer sauren Lösung von Vanadinsäure-

Digitized by Google

Anhydrid wird durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag erzeugt; fügt man aber zu einer Lösung des Anhydrids in den Hydrosulfiden der Alkalimetalle oder zu der mit diesen versetzten Lösung eines vanadinsauren Salzes eine Säure, so scheidet sich eine braune, in den Hydroxyden und Hydrosulfiden der Alkalimetalle leicht lösliche Schwefelverbindung ab. Die Zusammensetzung dieser Sulfide ist nicht genau bekannt. Wahrscheinlich enthalten sie ausser Schwefel auch noch Sauerstoff.

Schwefeltantal TaS^2 (oder Ta^2S^4) und **Schwefelniob** NbS^2 (?) entstehen, wenn die Säure-Anhydride im Schwefelkohlenstoffdampf zum Weissglühen erhitzt werden. Ersteres ist grau, letzteres schwarz.

e. Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

Stickstoffvanadin VdN. Wenn über das Vanadinoxychlorid $VdOCl^3$ Ammoniakgas geleitet wird, entsteht eine weisse Salzmasse, welche beim Erhitzen Salmiak abgiebt und ein schwarzes Pulver (wahrscheinlich VdN^2) hinterlässt. Wird dieses in einem Strom von Ammoniakgas mehrere Stunden zum Weissglühen erhitzt, so geht es in Einfach-Stickstoffvanadin über. — Graubraunes Pulver, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht verändert, beim Erhitzen an der Luft sich aber zuerst in Dioxyd und schliesslich in Vanadinsäure-Anhydrid verwandelt.

Stickstoffniob und **Stickstofftantal** entstehen beim Erhitzen der Chloride im Ammoniakgas. — Schwarze Pulver, die von Salpetersäure und Königswasser fast gar nicht angegriffen werden, sich aber in einem Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure lösen und mit schmelzendem Kalihydrat Ammoniak entwickeln.

Digitized by Google

XXIII. Gruppe des Molybdäns.

Diese Gruppe wird von den beiden, wahrscheinlich sechswerthigen Elementen *Molybdän* und *Wolfram* gebildet.

1. Molybdän. Mo.

Atomgewicht 92 oder 96.

Vorkommen. Selten. Nur in Verbindung mit Schwefel (Molybdänglanz) und mit Sauerstoff als Molybdänsäure-Anhydrid (Molybdänocher) und als molybdänsaures Blei (Gelbbleierz).

Darstellung. Durch Erhitzen der Sauerstoff- oder Chlorverbindungen im Wasserstoffstrom.

Eigenschaften. Fast silberweisses Metall. Schwerer schmelzbar als Platin und in ganz reinem Zustande, wie es scheint, unschmelzbar. Spec. Gewicht 8,6. Sehr hart. Verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen oxydirt es sich zuerst zu Oxyden und schliesslich zu Molybdänsäure-Anhydrid. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht darauf ein, conc. Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe. In Salpetersäure und Königswasser leicht löslich.

2. Wolfram. W.

Atomgewicht 184.

Vorkommen. Nur als wolframsaure Salze, hauptsächlich als Eisen-Mangansalz (Wolfram), seltener als Calciumsalz (Scheelit, Tungstein) und als Bleisalz (Scheelbleierz).

Darstellung. Wie das Molybdän.

Eigenschaften. Sehr hartes und sehr schwer schmelzbares Metall vom Aussehen des Eisens; wenn es bei Weissglühhitze reducirt ist, in glänzenden quadratischen Blättchen krystallisirt. Spec. Gewicht, je nach der Art der Darstellung, zwischen 16,6 und 18,4. Verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur

Digitized by Google

an der Luft nicht, verbrennt aber bei Rothglühhitze zu Wolframsäure-Anhydrid. Von Säuren wird es in der Hitze langsam in Wolframsäure-Anhydrid verwandelt.

Verbindungen des Molybdäns und Wolframs.

a. Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe.

Beide Elemente sind dadurch ausgezeichnet, dass sie eine grosse Zahl von Chloriden und Oxychloriden zu bilden vermögen. Die normalen Chloride müssten nach der Formel MCl^6 zusammengesetzt sein. Eine solche Verbindung ist jedoch nur vom Wolfram bekannt und scheint beim Molybdän nicht existiren zu können, die Oxychloride des Molybdäns aber entsprechen der Sechswerthigkeit des Metallatoms.

Molybdändichlorid $MoCl^2$. Entsteht, wenn das Trichlorid in einem Strom eines indifferenten Gases geglüht wird und wenn Molybdän in einem mit Kohlensäuregas stark verdünntem Chlorstrom oder mit Quecksilberchlorür erhitzt wird. — Amorphes Pulver von mattgelber Farbe, feuerbeständig, nicht flüchtig. In Wasser unlöslich, in Salzsäure leicht löslich, in Alkalien unter Bildung von Oxychlorid löslich. Aus der salzsauren Lösung krystallisirt es mit 1 Mol. Wasser in dünnen Schuppen oder mit 2 Mol. in hellgelben feinen Nadeln. — Mit Chlorkalium und Chlorammonium verbindet es sich zu strohgelben, in der Kälte wenig löslichen Doppelsalzen: $3MoCl^2 + 2KCl$ und $3MoCl^2 + 2NH^4Cl$.

Molybdäntrichlorid $MoCl^3$. Bildet sich, wenn der Dampf des folgenden Chlorids über erhitztes Molybdän oder in einem indifferenten Gasstrom (z. B. von Kohlensäure) durch eine Röhre geleitet wird, von welcher ein Theil sehr stark erhitzt ist. — Kupfer- oder ziegelrothe, unschmelzbare, schwer flüchtige Masse. In Wasser und Salzsäure unlöslich.

Molybdänpentachlorid $MoCl^5$. Wird durch gelindes Erhitzen von Molybdän oder Zweifach-Schwefelmolybdän im Chlorgase erhalten, im letzteren Fall neben Schwefelchlorür, welches sich leicht verflüchtigen lässt. — Dunkel gefärbte Krystalle

Digitized by Google

mit grünem Metallglanz. Schmelzpunct 194°. Siedepunct 268°. Der Dampf ist intensiv roth. Raucht an feuchter Luft, zerfliesst rasch und löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu einer blaugrünen Flüssigkeit. die allmählich roth und schliesslich gelb wird. — Mit Chlorammonium bildet es ein in grünen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz.

Wolframpentachlorid WCl^5. Bildet sich aus dem Hexachlorid, wenn dieses längere Zeit im Wasserstoffstrom bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen und das Product schliesslich im Wasserstoff- oder besser im Kohlensäurestrom sublimirt wird. — Dunkel schwarzgraue, krystallinische Masse oder glänzende Nadeln. Schmelzpunct 244°. Schwerer flüchtig als das Hexachlorid. Sein Dampf ist grüngelb. Mit Wasser zersetzt es sich unter starker Wärmeentwicklung, Abscheidung eines blauschwarzen Hydroxyds und Bildung einer intensiv grüngelben Lösung, welche beim Stehen langsam, beim Erhitzen rasch einen grünlichen Niederschlag abscheidet.

Wolframhexachlorid WCl^6. Entsteht, wenn über metallisches Wolfram, Schwefelwolfram oder ein Gemenge von Wolframsäure-Anhydrid und Kohle bei starker Glühhitze Chlorgas geleitet wird. — Dunkel violettgraue bis braunschwarze, undeutlich krystallinische Masse. Schmelzpunct 129°. Leicht flüchtig mit rothgelbem Dampfe. Wird von Wasser langsam unter Abscheidung von Wolframsäure zersetzt.

Molybdänoxychloride. Die drei Verbindungen: $MoOCl^4$ (grüne, krystallinische, leicht (schon unter 100°) schmelzbare und leicht flüchtige Schuppen), $Mo^2O^3Cl^6$ (dunkelviolette, nicht schmelzbare und schwer sublimirende Prismen) und MoO^2Cl^2 (hellgelbe, nicht schmelzbare aber leicht sublimirbare Blätter) entstehen, wenn über ein Gemenge von Molybdändioxyd mit Kohle — das letztere, wenn über das reine Dioxyd — bei gelinder Hitze Chlorgas geleitet wird. — Aus der Lösung des Dichlorids in Alkalien scheidet sich beim Stehen an der Luft oder durch Zusatz von Säuren ein Oxychlorid Mo^3OCl^4 als

Digitized by Google

wasserhaltiger, hellgelber, meistens amorpher, selten krystallinischer Niederschlag ab.

Wolframoxychloride. Bei der Darstellung des Wolframhexachlorids entstehen im Anfange der Operation zwei Oxychloride $WOCl^4$ (schön rothe Nadeln, die bei 204⁰ schmelzen und sich leicht sublimiren lassen) und WO^2Cl^2 (gelbliche Schuppen, die bei 265⁰, ohne zu schmelzen, sich in gelben Dämpfen verflüchtigen), von denen das erstere auch durch Erhitzen des Pentachlorids im Sauerstoff entsteht. Beide Verbindungen zersetzen sich mit Wasser in Wolframsäure und Salzsäure.

Die *Bromide* und *Oxybromide* der beiden Elemente werden wie die Chlorverbindungen dargestellt und sind diesen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer chemischen Eigenschaften völlig analog. *Jodide* und *Cyanide* sind nicht bekannt.

Molybdän- und **Wolframfluoride** und **-oxyfluoride** sind in isolirtem Zustande ebenfalls nicht bekannt. Gut krystallisirende Verbindungen der Oxyfluoride MoO^2Fl^2 und WO^2Fl^2 mit anderen Fluoriden bilden sich beim Auflösen der molybdänsauren und wolframsauren Salze in wässriger Flusssäure. *Kalium-Molybdänoxyfluorid* $MoO^2Fl^2 + 2KFl + H^2O$ krystallisirt in dünnen, achtseitigen, triklinen Tafeln. Ein anderes Salz $MoO^2Fl^2 + KFl + H^2O$ bildet durchsichtige, seideglänzende Nadeln. — *Natrium-Molybdänoxyfluorid* $MoO^2Fl^2 + 2NaFl + \frac{1}{2}H^2O$ bildet krystallinische Körner, leichter löslich als das Kaliumsalz. Die *Ammoniumsalze* $MoO^2Fl^2 + 2NH^4Fl + H^2O$ und $MoO^2Fl^2 + NH^4Fl + H^2O$ gleichen den Kaliumsalzen. Das *Zink-*, *Cadmium-*, *Kobalt-* und *Nickelsalz* bilden gut ausgebildete hexagonale, nach der Formel $MoO^2Fl^2 + Zn(Cd\ etc.)Fl^2 + 6H^2O$ zusammengesetzte Krystalle.

Kalium-Wolframoxyfluorid $WO^2Fl^2 + 2KFl + H^2O$ bildet monokline, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle.

Digitized by Google

b. Verbindungen mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Die normalen Oxyde MoO^3 und WO^3 sind Anhydride von Säuren. Ausser ihnen kennt man vom Molybdän noch zwei und vom Wolfram noch eine gut characterisirte Verbindung mit geringerem Sauerstoffgehalt und einige complicirt zusammengesetzte Oxyde, deren Sauerstoffgehalt grösser als der des Dioxyds und kleiner als der des Trioxyds ist (intermediäre Oxyde).

Molybdänsesquioxyd Mo^2O^3. Wird durch Erhitzen des Hydroxyds $Mo(OH)^3$ unter Luftabschluss erhalten. — Schwarzes in Säuren unlösliches Pulver.

Molybdändioxyd MoO^2. Wird durch Erhitzen des entsprechenden Hydroxyds unter Abschluss der Luft als ein braunes Pulver erhalten. Krystallisirt, in metallglänzenden Prismen, die im auffallenden Licht dunkel blauviolett, im durchfallenden hell violettroth sind, bleibt es zurück, wenn in das geschmolzene Natriumsalz $Mo^3O^{10}Na^2$ nach und nach $^1/_3$ seines Gewichts Zink eingetragen, noch einige Zeit erhitzt und die erkaltete Masse abwechselnd mit Natronlauge und Salzsäure und zuletzt mit siedendem Wasser behandelt wird. In Wasser, Salzsäure und Kalilauge unlöslich. Heisse Salpetersäure oxydirt es zu Molybdänsäure.

Wolframdioxyd WO^2. Bildet sich durch Einwirkung von Wasserstoff auf Wolframsäure-Anhydrid bei schwacher Glühhitze. — Braunes, amorphes oder krystallinisches Pulver, welches von Säuren mit Ausnahme von Königswasser kaum angegriffen wird und sich beim Erhitzen an der Luft leicht zu Wolframsäure-Anhydrid oxydirt.

Wenn bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf das Anhydrid die Temperatur unter Glühhitze gehalten wird, so entsteht ein intermediäres *blaues Oxyd* (wolframsaures Wolframoxyd) W^2O^5.

Molybdänsäure-Anhydrid MoO^3. Wird aus dem Molybdänglanz durch Rösten erhalten und durch Lösen in Ammoniak,

Digitized by Google

Krystallisation des Ammoniumsalzes und Zersetzung dieses bei mässiger Glühhitze gereinigt. — Aus dem Gelbbleierz erhält man es am leichtesten in folgender Weise: Das gepulverte Mineral wird mit verdünnter Salzsäure von beigemengten kohlensauren Salzen befreit, dann mit einem grossen Ueberschuss von conc. Salzsäure gekocht, vom abgeschiedenen Chlorblei abgegossen, die Lösung mit etwas Schwefelsäure vom Blei befreit, durch Asbest filtrirt und unter Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockne verdunstet. Die zurückbleibende rohe Molybdänsäure wird in Ammoniak gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt, von dem allmählich sich bildenden Niederschlag abfiltrirt und zur Krystallisation verdunstet. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Ammoniumsalz hinterlässt, wenn es in kleinen Portionen in flachen Gefässen mehrere Stunden auf eine die Rothglühhitze nicht erreichende Temperatur erhitzt wird, das reine Anhydrid. — Weisse, in der Hitze gelbe Masse. Bei Rothglühhitze schmelzbar und in dünnen stark glänzenden Blättchen sublimirend. In Wasser und Säuren unlöslich, in Kali- und Natronlauge und in Ammoniak leicht löslich.

Wolframsäure-Anhydrid WO^3. Um dasselbe aus dem Mineral Wolfram darzustellen, wird dieses am besten in feingepulvertem Zustande mit dem gleichen Gewicht wasserfreiem kohlensaurem Kalium oder $^2/_3$ Gewichtsth. wasserfreiem kohlensaurem Natrium innig gemengt eine halbe Stunde zum Rothglühen erhitzt, die Masse mit Wasser ausgelaugt und die Lösung heiss in überschüssige, siedend heisse, ziemlich concentrirte Salpetersäure gegossen. Der gelbe Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und geglüht. — Gelbes Pulver. Im Gebläsefeuer schmelzbar, aber nicht flüchtig. Färbt sich am Lichte grünlich. Durch Schmelzen mit Borax oder durch Ueberleiten von Salzsäuregas über ein geschmolzenes Gemenge von wolframsaurem und kohlensaurem Natrium in Krystallen zu erhalten. In Wasser und Säuren ganz unlöslich. In Kali- und Natronlauge, aber nicht in Ammoniak löslich.

Digitized by Google

Molybdänhydroxyde. Das dem Sesquioxyd entsprechende Hydroxyd $Mo(OH)^3$ wird durch Zersetzung des Trichlorids mit Kalilauge als schwarzer, in Säuren schwer löslicher Niederschlag erhalten. Das *Tetrahydroxyd* $Mo(OH)^4$ entsteht, wenn eine salzsaure Lösung von Molybdänsäure einige Zeit mit metallischem Molybdän in der Hitze digerirt und die dunkelbraune Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt wird, als rothbrauner, dem Eisenhydroxyd sehr ähnlicher Niederschlag. — *Blaue Hydroxyde* (molybdänsaures Molybdänoxyd) von verschiedener Zusammensetzung entstehen durch Vermischen von sauren Lösungen des Tetrahydroxyds mit sauren Lösungen von Molybdänsäure und durch theilweise Reduction der Molybdänsäure.

Wolframhydroxyde. Wenn die Lösung eines wolframsauren Salzes mit überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure und dann mit Zink versetzt wird, so verwandelt sich die gefällte Wolframsäure zuerst in ein *blaues Hydroxyd* (wolframsaures Wolframoxyd), welches sich bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffs in ein dunkelbraunes, an der Luft sehr leicht wieder blau werdendes Hydroxyd $W(OH)^4$ (?) verwandelt.

Molybdänsäure. Scheidet sich, wenn die conc. Lösung eines molybdänsauren Salzes vorsichtig mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzt wird, als ein weisser, krystallinischer, im Ueberschuss der Säuren leicht, aber in Wasser wenig löslicher Niederschlag ab, der zuweilen nach der Formel $MoO^2(OH)^2$, meistens, wenn heisse Lösungen und ein Ueberschuss von Salpetersäure angewandt wird, aber nach der Formel $Mo^5O^{16}H^2$ zusammengesetzt ist. — Eine in Wasser leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Molybdänsäure von unbekannter Zusammensetzung bleibt als gummiartige Masse zurück, wenn man eine mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung von molybdänsaurem Natrium der Dialyse unterwirft und die im Dialysator zurückbleibende gelbe Flüssigkeit verdunstet. — Die Lösung der Molybdänsäure in Salzsäure färbt sich auf Zusatz von Zink erst blau, dann grün und zuletzt braun (s. Molybdän-Hydroxyde).

Digitized by Google

Wolframsäure. Durch Zusatz von Säuren zu kalten Lösungen von wolframsauren Alkalisalzen entsteht ein weisser Niederschlag, der an der Luft getrocknet, die Zusammensetzung $WO^5H^4 = WO(OH)^4$ hat, beim Trocknen über Schwefelsäure aber, ohne seine Farbe zu ändern, unter Verlust von 1 Mol. Wasser in die Säure $WO^4H^2 = WO^2(OH)^2$ übergeht. Diese Verbindung wird als ein hellgelber Niederschlag auch durch Eingiessen der siedend heissen Lösung eines wolframsauren Salzes in heisse Salpetersäure oder durch Kochen eines unlöslichen Salzes mit Salpetersäure erhalten. Beim Erhitzen auf 100—110° geht sie in eine ebenfalls gelbe Verbindung $W^2O^7H^2 = W^2O^5(OH)^2$ über. — Mit Zink und Salzsäure in Berührung färbt sich die Wolframsäure erst intensiv blau, bei fortgesetzter Einwirkung dunkelbraun.

Eine in Wasser leicht lösliche Wolframsäure, die selbst bei 200° ihre Löslichkeit nicht verliert, wird ähnlich wie die lösliche Molybdänsäure durch Dialyse und Eindampfen der Lösung in glasigen Schuppen erhalten. — Eine andere lösliche Säure, *Metawolframsäure* $W^4O^{13}H^2 + 8H^2O$ wird erhalten, wenn eine Lösung von metawolframsaurem Baryum (S. 460) mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure oder von metawolframsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wird. Sie bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche octaëdrische Krystalle. Ihre stark sauer reagirende Lösung kann längere Zeit gekocht und in der Wärme zur Syrupconsistenz verdunstet werden, aber bei weiterer Concentration in der Wärme entsteht plötzlich gewöhnliche unlösliche Wolframsäure.

c. Salze der Molybdän- und Wolframsäure.

Die einfachsten (sogenannten neutralen) Salze beider Säuren sind nach der Formel $Mo(W)O^4M^2 = Mo(W)O^2\begin{cases}OM\\OM\end{cases}$ (M = einwerthiges Metallatom) zusammengesetzt, ausserdem aber bilden sie viele Verbindungen, welche als Salze von Polymolybdänsäuren oder Polywolframsäuren (den Polykieselsäuren S. 118

Digitized by Google

und 348 analog) anzusehen sind. Man kennt Salze: $Mo^2(W^2)O^7M^2$ (sogen. zweifach-saure Salze), $Mo^3(W^3)O^{10}M^2$ (dreifach-saure Salze), $Mo^4(W^4)O^{13}M^2$ (vierfach-saure Salze) und $Mo^7(W^7)O^{24}M^6$ (sogenannte $^7/_3$fach-saure Salze) etc. Ausserdem bildet noch die lösliche Metawolframsäure eine besondere Klasse von Salzen, die wie die vierfach-sauren Salze nach der Formel $W^4O^{13}M^2$ zusammengesetzt, aber, wie es scheint, anders constituirt sind. Von der sehr grossen Anzahl der bekannten Salze sollen hier nur die wichtigeren beschrieben werden.

Molybdänsaures Kalium. Das *neutrale Salz* MoO^4K^2, durch Zusammenschmelzen von gleichen Mol. Anhydrid und kohlensaurem Kalium, Lösen in Wasser, Filtriren und Verdunsten erhalten, bildet kleine, sehr leicht lösliche, an feuchter Luft zerfliessliche Krystalle. — Das *zweifach-saure Salz* $Mo^2O^7K^2$ ist nicht beständig. Werden 2 Mol. Anhydrid und 1 Mol. kohlensaures Kalium geschmolzen und die Masse in Wasser gelöst, so scheidet sich *dreifach-saures Salz* $Mo^3O^{10}K^2 + 3H^2O$ als schwer löslicher, voluminöser Niederschlag ab. — Das Salz $Mo^7O^{24}K^6 + 4H^2O$ entsteht immer, wenn Molybdänsäure mit kohlensaurem Kalium (selbst mit überschüssigem) zur Trockne verdunstet, der pulverige Rückstand in der kleinsten Menge heissen Wassers aufgelöst und die Lösung verdunstet wird. Es krystallisirt in kleinen, stark gestreiften monoklinen Prismen und wird durch reines Wasser in dreifach-saures und neutrales Salz zerlegt.

Molybdäns. Natrium. Man kennt die Salze: $MoO^4Na^2 + 2H^2O$ perlmutterglänzende Blättchen oder monokline Tafeln; $Mo^2O^7Na^2$ kleine seidenglänzende Nadeln; $Mo^3O^{10}Na^2 + 7H^2O$ äusserst feine, nadelförmige, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Krystalle; $Mo^7O^{24}Na^6 + 22H^2O$ grosse, durchsichtige monokline Krystalle; $Mo^4O^{13}Na^2 + 5^1/_2H^2O$ glänzende aus kleinen Krystallen bestehende Krusten; $Mo^4O^{13}HNa + 8H^2O$ grosse, leicht lösliche, an der Luft verwitternde monokline Krystalle; $Mo^5O^{16}HNa + 10H^2O$ grosse, leicht lösliche Krystalle; und noch einige andere mit 8 und 10 At. Molybdän.

Digitized by Google

Molybdänsaures Ammonium. Das *neutrale Salz* $MoO^4(NH^4)^2$ wird aus einer Lösung von Molybdänsäure in conc. Ammoniak durch Alkoholzusatz in kleinen monoklinen Prismen gefällt. Es ist wenig beständig und verliert schon beim Liegen an der Luft Ammoniak. — Wenn eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme verdunstet wird, krystallisirt jedesmal das Salz $Mo^7O^{24}(NH^4)^6 + 4H^2O$ in grossen, luftbeständigen, sechsseitigen Säulen.

Die *Baryum-*, *Strontium-* und *Calciumsalze* sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Die *neutralen Salze* MoO^4Ba, MoO^4Sr und MoO^4Ca erhält man in quadratischen Pyramiden krystallisirt durch Schmelzen von molybdänsaurem Natrium mit den Metallchloriden unter Zusatz von Kochsalz.

Molybdänsaures Magnesium. Das *neutrale Salz* $MoO^4Mg + 7H^2O$ krystallisirt in glänzenden, leicht löslichen Prismen. Aus seiner mit der nöthigen Menge Salpetersäure versetzten Lösung krystallisirt das Salz $Mo^7O^{24}Mg^3 + 20H^2O$ in dicken durchsichtigen, tafelförmigen Prismen. Aus einer mit überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung des neutralen Salzes scheidet sich das Salz $Mo^3O^{10}Mg + 10H^2O$ in Warzen ab, die aus sehr feinen Nadeln bestehen.

Molybdänsaures Zink. Das *neutrale Salz* MoO^4Zn, wie das Baryumsalz bereitet, bildet quadratische Prismen, das Salz $Mo^3O^{10}Zn + 10H^2O$ gleicht vollständig dem entsprechenden Magnesiumsalz.

Molybdänsaures Blei. Das *neutrale Salz* MoO^4Pb kommt in der Natur als *Gelbbleierz* in gelben quadratischen Krystallen vor und wird künstlich auf dieselbe Weise wie das neutrale Baryumsalz krystallisirt, oder durch Fällung als ein weisser schwerer Niederschlag erhalten.

Wolframsaures Kalium. Das *neutrale Salz* WO^4K^2 und das Salz $W^7O^{24}K^6 + 6H^2O$ (oder $+ 8H^2O$) entstehen gleichzeitig,

Digitized by Google

wenn Wolframsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium gekocht oder das Anhydrid mit kohlensaurem Kalium geschmolzen und die Schmelze in heissem Wasser gelöst wird. Aus der Lösung krystallisirt zuerst das letztere, schwerer lösliche Salz in kleinen durchsichtigen monoklinen Tafeln. Das neutrale Salz bildet kleine, wasserfreie, sehr leicht lösliche Krystalle, die sich an der Luft in Folge von Kohlensäure-Absorption zersetzen und dann beim Behandeln mit Wasser ein saures Salz, wahrscheinlich das Salz $W^7O^{24}K^6$ hinterlassen. — *Metawolframsaures Kalium* $W^4O^{13}K^2 + 8H^2O$ wird am leichtesten erhalten, wenn gelbe Wolframsäure so lange in die siedende Lösung eines der beiden obigen Salze eingetragen wird, als sie sich noch weiss färbt, dann filtrirt und die Lösung verdunstet und über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt wird. Sehr leicht lösliche reguläre Octaëder. Aus der sauer reagirenden Lösung dieses Salzes wird durch Säuren keine Wolframsäure abgeschieden.

Wolframsaures Natrium. Das *neutrale Salz* $WO^4Na^2 + 2H^2O$ bildet farblose Krystalle. Aus seiner mit Salzsäure versetzten Lösung krystallisirt das Salz $W^7O^{24}Na^6 + 16H^2O$ in grossen monoklinen Prismen, die an der Luft verwittern, bei 100° das Wasser grösstentheils, bei 300° vollständig verlieren, bei Glühhitze schmelzen und beim nachherigen Behandeln mit Wasser ein Salz $W^4O^{13}Na^2$ in dünnen, perlglänzenden, in Wasser unlöslichen Schüppchen hinterlassen. — Das *metawolframsaure Natrium* $W^4O^{13}Na^2 + 10H^2O$ wird wie das Kaliumsalz erhalten und entsteht auch, wenn das unlösliche vierfach-wolframsaure Natrium mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 110—120° erhitzt wird. Es gleicht dem Kaliumsalz und krystallisirt wie dieses in sehr leicht löslichen Octaëdern.

Wolframsaures Ammonium. Aus einer Lösung von Wolframsäure in Ammoniak krystallisirt das Salz $W^7O^{24}(NH^4)^6$ bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Mol. Krystallwasser in farblosen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln,

Digitized by Google

aus warmen Lösungen mit 3 Mol. Krystallwasser in kleinen glasglänzenden, wahrscheinlich triklinen Krystallen. — *Metawolframsaures Ammonium* $W^4O^{13}(NH^4)^2 + 8H^2O$ kann wie das Kaliumsalz bereitet werden und entsteht auch, wenn das Salz $W^7O^{24}(NH^4)^6$ längere Zeit mit Wasser gekocht wird oder wenn es auf 250—300° erhitzt wird, bis kein Ammoniak mehr entweicht und der Rückstand aus Wasser krystallisirt wird. Es bildet glänzende, in Wasser leicht lösliche und schon unter Wasser leicht schmelzende Octaëder.

Wolframsaures Baryum WO^4Ba, **-Strontium** WO^4Sr, **-Calcium** WO^4Ca, **-Magnesium** WO^4Mg, **-Zink** WO^4Zn werden auf trocknem Wege wie die entsprechenden molybdänsauren Salze in quadratischen Krystallen erhalten. Das Calciumsalz kommt ebenso krystallisirt in der Natur als *Scheelit* (Tungstein) vor. — Die *metawolframsauren Salze* dieser Metalle sind in Wasser, besonders in heissem leicht löslich. — Das *metawolframsaure Baryum* $W^4O^{13}Ba + 9H^2O$ krystallisirt aus einer mit Chlorbaryum versetzten conc. Lösung von metawolframsaurem Natrium in quadratischen Krystallen.

Wolframsaures Eisen WO^4Fe und **wolframsaures Mangan** WO^4Mn werden auf dieselbe Weise wie die eben erwähnten Salze in rhombischen Krystallen erhalten. Das Eisensalz, in welchem aber ein geringerer oder grösserer Theil des Eisens durch Mangan vertreten ist, bildet den natürlich vorkommenden *Wolfram*, der sich auch künstlich darstellen lässt, wenn beim Zusammenschmelzen mit wolframsaurem Natrium ein Gemenge von Eisen- und Manganchlorür angewandt wird.

Wolframsaures Blei WO^4Pb. Kommt natürlich als *Scheelbleierz* in quadratischen Säulen krystallisirt vor. Wird durch Fällung als ein amorpher, weisser Niederschlag erhalten, der durch Schmelzen mit wolframsaurem Natrium krystallinisch wird.

Digitized by Google

d. Verbindungen mit Sauerstoff-haltigen Säuren.

Salze, welche durch Ersetzung des Wasserstoffs von Säuren durch Molybdän oder Wolfram gebildet sind, sind nicht oder wenigstens nicht genau bekannt. Dagegen kennt man einige sehr merkwürdige Verbindungen von Molybdänsäure und Wolframsäure oder deren Anhydride mit anderen Säuren, die selbst den Character von Säuren besitzen. Ihre Zusammensetzung ist eine sehr complicirte und ihre Constitution nicht hinreichend aufgeklärt.

Phosphor-Molybdänsäure $10(MoO^3) + PO^4H^3$ (?). Das *Ammoniumsalz* dieser Säure $10(MoO^3) + PO^4(NH^4)^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$ scheidet sich als ein gelber, körnig krystallinischer, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag ab, wenn eine mit überschüssiger Salpetersäure versetzte Lösung von molybdänsaurem Ammonium mit einer Lösung von Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen mit der Vorsicht, dass letztere nicht im Ueberschuss vorhanden ist, versetzt und gekocht wird. Wird dieses Salz zur Zersetzung des Ammoniaks mit Königswasser gekocht und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen, so krystallisirt die freie Säure in gelben monoklinen Prismen mit 11 Mol. Wasser ($10MoO^3 + PO^4H^3 + 11H^2O$). Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus reinem Wasser mit 24 Mol. Wasser in grossen regulären Octaëdern, aus sehr conc., mit viel Salpetersäure versetzten Lösungen mit 19 Mol. Wasser in rhombischen Prismen. Die Lösung der freien Säure fällt aus stark angesäuerten Lösungen von Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium-, Thalliumsalzen und den Salzen organischer Basen, aber nicht aus Natrium- und Lithiumsalzen gelbe in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche phosphormolybdänsaure Salze, von denen das Kalium- und Thalliumsalz dem Ammoniumsalz analog zusammengesetzt sind.

Diese Salze lösen sich in Alkalilösungen unter Bildung von molybdänsauren Salzen und einer zweiten Reihe von phosphormolybdänsauren Salzen: $5(MoO^3) + 2(PO^4K^3) + 7H^2O$ $5(MoO^3) + 2[PO^4(NH^4)^3] + 7H^2O$, welche farblos und

Digitized by Google

leicht löslich sind, gut krystallisiren und beim Behandeln mit überschüssiger Säure unter Freiwerden von Phosphorsäure wieder in die gelben unlöslichen Salze übergehen.

Aehnliche Verbindungen liefert die Molybdänsäure mit Arsensäure.

Kiesel - Wolframsäure (Kiesel - Duodeciwolframsäure) $W^{12}SiO^{42}H^{8}$ [1]. Das Kalium- und Natriumsalz dieser Säure entstehen, wenn die Lösungen der sauren wolframsauren Alkalisalze ($W^{7}O^{24}K^{6}$ oder $W^{7}O^{24}Na^{6}$) mit gefällter gallertartiger Kieselsäure gekocht werden. Um aus ihnen die freie Säure zu gewinnen, fällt man ihre siedende Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, zersetzt das abgeschiedene unlösliche kieselwolframsaure Quecksilberoxydul mit der erforderlichen Menge Salzsäure und verdampft das Filtrat vom Quecksilberchlorür. — Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt sie mit 29 Mol. Krystallwasser in grossen, farblosen oder schwach gelblichen, stark glänzenden Quadratoctaëdern. In Wasser sehr leicht löslich, bei gewöhnlicher Temperatur in $^{1}/_{10}$ Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 2,84 spec. Gewicht, auch in Alkohol leicht löslich. Verwittert an der Luft, beginnt bei 36⁰ zu schmelzen und scheidet bei 53⁰ rhomboëdrische Krystalle ab, die nur 22 Mol. Krystallwasser enthalten und sich immer direct bilden, wenn die Säure aus einer Salzsäure- oder Schwefelsäure-haltigen Lösung krystallisirt. Bei 100⁰ behält die Säure nur noch 4 Mol. Krystallwasser, welche erst bei höherer Temperatur entweichen. Bei 350⁰ bewahrt die Säure noch ihre Löslichkeit in Wasser, bei stärkerem Erhitzen aber verwandelt sie sich in ein gelbes, unlösliches Gemenge von Kieselsäure- und Wolframsäure-Anhydrid.

Starke, achtbasische Säure. Liefert neutrale und saure Salze, die mit Ausnahme des Quecksilberoxydulsalzes in Wasser löslich sind und aus deren Lösungen durch Salzsäure

---

1) Gebildet aus SiO^{2}, $12WO^{3}$ und $4H^{2}O$.

Digitized by Google

B.

Digitized by Google

C.

Digitized by Google

Digitized by Google

D.

E.

F.

Digitized by Google

G.

H.

I. J.

Digitized by Google

Digitized by Google

L.

M.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Q.

R.

S.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

T.

Digitized by Google

U.

Digitized by Google

Digitized by Google

Berichtigungen.

S. 1, Z. 9 u. 13 von unten
S. 4, Z. 16 von oben } lies: 63 statt: 62.

S. 4 und 5 in der Atomgewichtstabelle lies:

Beryllium	Be	9,4	statt: Be 14
Indium	In	75,8	statt: In 71,8
nach Vanadin:	Wasserstoff	H 1	

S. 37, Z. 7 von oben lies nach „Geruch“: Bei niedriger Temperatur farblose Flüssigkeit von 0,9879 spec. Gewicht bei 12°, welche bei 19° siedet und bei — 34° noch nicht erstarrt.

S. 119, Z. 13 von oben lies: $Si^2O^3H^2$ statt: SiO^3H^2.

S. 136, Z. 13 von oben lies:

$2\,LiFl + SiFl^4 + 2\,H^2O$ statt: $2\,LiFl + SiFl^4 + H^2O$.

S. 141, Z. 7 von oben lies: Schwefelkalium statt: Schwefelnatrium.

S. 148, Z. 7 von unten
S. 159, Z. 11 von unten } lies: Natrium statt: Kalium

S. 234, Z. 6 von oben lies: Talk statt: Talk-

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Digitized by Google